

SÉRIE A n° 1368

N° D'ORDRE :

2233

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

E. CALVET

Professeur agrégé de Physique au Lycée Thiers (Marseille)

1^{re} THÈSE — MESURES THERMOCIMIQUES DIRECTES EN CHIMIE
ORGANIQUE. VITESSES ET CHALEURS DE SAPONIFI-
CATION DES AMIDES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen

M. JEAN PERRIN . . . *Président.*
M^{me} RAMART-LUCAS. . . } *Examineurs.*
M. CHARLES FABRY . . . }

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1932



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552606_0037

SÉRIE A N° 1368

N° D'ORDRE :

2233

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

E. CALVET

Professeur agrégé de Physique au Lycée Thiers (Marseille)

1^{re} THÈSE — MESURES THERMOCHIMIQUES DIRECTES EN CHIMIE
ORGANIQUE. VITESSES ET CHALEURS DE SAPONIFI-
CATION DES AMIDES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen

M. JEAN PERRIN . . . *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS. . . }

M. CHARLES FABRY . . . } *Examineurs.*

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

—
1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen	C. MAURAIN, <i>Professeur</i> , Physique du globe.
Doyen honoraire...	M. MOLLIARD.

Profes honoraires. { H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A FERNBACH.
A. LEDUC.
Émile PICARD.
Rémy PERRIER.

Profes hono­raires.

E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET	Électrotechnique générale.
F. WALLERANT ...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Émile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM	Physique.
M. MOLLIARD	Physiologie végétale.
E. CARTAN	Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND ..	Chimie biologique.
Jean PERRIN	Chimie physique.
L. LAPICQUE	Physiologie générale.
M ^{me} P. CURIE	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN	Chimie générale.
L. MARCHIS	Aviation.
E. VESSIOT	Théorie des fonctions et théorie des transforma- tions.

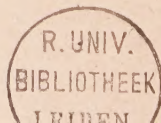
Professeurs

A. COTTON	Physique générale.
J. DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY	Physique.
R. LESPIEAU	Théories chimiques.
P. PORTIER	Physiologie comparée.
Charles PÉREZ	Zoologie.
E. BLAISE	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD	Botanique.
Léon BERTRAND	Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD	Biologie expérimentale.
G. JULIA	Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL	Mécanique rationnelle.
V. AUGER	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ	Biologie maritime.
Eugène BLOCH	Physique théorique et physique céleste.
N.	Étude des combustibles.
L. LUTAUD	Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	Géologie.
P. PASCAL	Chimie minérale.
E. ESCLANGON	Astronomie.
H. BÉNARD	Mécanique expérimentale des fluides.
MAUGUIN	Minéralogie.
L. BLARINGHEM	Botanique.
A. GUILLIERMOND	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY	Mathématiques générales.
A. DUFOUR	Physique (P. C. N.).
H. BÉGHIN	Mécanique physique et expérimentale.

E. PÉCHARD	Chimie (Enseign. P. C. N.)
A. GUILLET.....	Physique.
M. GUICHARD	Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY ..	Pétrographie.
A. DEREIMS.....	Géolo. ie.
H. MOUTON	Chimie physique.
L. DUNOYER	Optique appliquée.
M. JAVILLIER	Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY	Zoologie.
A. DEBIEPNE.....	Radioactivité.
E. DARMOIS	Physique.
G. BRUHAT	Physique.
F. PICARD	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. JOLEAUD	Paléontologie.
M. FRÉCHET	Calcul des Probabilités

Mme RAMART-LUCAS	Chimie organique.
FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER	Physique (P. C. N.).
VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE	Théories physiques.
LABROUSTE.....	Physique du Globe.
FREUNDLER	Chimie (P. C. N.).
PRENANT	Zoologie.
P. JOB	Chimie générale.
CHRÉTIEN	Optique appliquée.
BOHN	Zoologie (P. C. N.).
N.	Chimie (P. C. N.).
COMBES.....	Sciences naturelles (P. C. N.).
GARNIER.....	Mécanique rationnelle.
PERÈS	Mécanique des fluides.

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



MESURES THERMOCHIMIQUES DIRECTES EN CHIMIE ORGANIQUE

Vitesses et chaleurs de saponification des amides

INTRODUCTION

INTÉRÊT DES MESURES THERMOCHIMIQUES DIRECTES EN CHIMIE ORGANIQUE. BUT DE CE TRAVAIL

I. — Insuffisance des connaissances actuelles au point de vue de la thermochimie des réactions organiques. — Les constantes thermochimiques déjà déterminées en chimie organique sont en nombre considérable. La plupart ont été groupées par BERTHELOT dans sa « thermochimie ».

Mais lorsqu'on essaye de les relier à la constitution des diverses espèces chimiques on ne trouve, le plus souvent, que complexité et irrégularité. Dans sa « thermochimie », M. BOURION le remarque et en fait prévoir la raison : « Peut-être, faut-il chercher dans l'impossibilité où l'on se trouve actuellement de mesurer avec une précision suffisante les chaleurs de réaction en Chimie organique, cette défaillance dans la régularité des phénomènes thermiques » ⁽¹⁾.

En effet, la plupart des phénomènes thermiques qui accompagnent les réactions de Chimie organique étant faibles et de longue durée à la température ordinaire, il est le plus souvent impossible d'utiliser le calorimètre de Berthelot pour des mesures directes. Aussi, ces chaleurs de réaction sont évaluées *indirectement*, par différence entre la somme des chaleurs de formation des corps produits et celle des corps réagissants. Ces quantités de chaleur elles-mêmes sont obtenues à partir des chaleurs de combustion qui sont de valeur très grande. Finalement, l'effet thermique à mesurer est souvent plus petit que la somme des erreurs absolues sur les nombres qui ont servi à le déterminer, en sorte que le signe même de la grandeur à mesurer peut être inconnu. Pour atteindre la détermination exacte des données thermochimiques en Chimie organique, on est donc conduit à employer des *procédés directs* qui nécessitent d'autres méthodes et d'autres appareils calorimétriques que ceux de Berthelot.

II. Choix d'un appareil calorimétrique. — La mesure *directe* des chaleurs de réaction en Chimie organique est cependant possible avec un certain nombre de calorimètres modernes très sensibles, dans lesquels les échanges thermiques

(¹) BOURION, *Thermochimie*, p. 189 (Doin, Paris).

sont très réduits et qui permettent d'évaluer des effets calorifiques de longue durée : ce sont les *calorimètres adiabatiques* et les *calorimètres à compensation*.

Le calorimètre adiabatique, imaginé par RICHARDS, a déjà été appliqué dans la détermination de la thermicité de quelques réactions lentes, notamment l'inversion du sucre de canne en présence des ions H^+ . (F. BARRY). La durée de ces dernières expériences atteignait de 12 à 14 heures.

M. A. TIAN a réalisé un microcalorimètre à compensation à l'aide des effets PELTIER et JOULE ⁽²⁾ qui permet de suivre commodément et avec une grande fidélité, pendant plusieurs heures et même plusieurs jours, des réactions lentes et de faible thermicité.

C'est avec cet appareil que j'ai effectué mes recherches.

Le microcalorimètre de M. A. TIAN avait déjà été employé par M^{me} BÉRENGER-CALVET (de 1924 à 1926) dans le but de mettre au point son utilisation pour les mesures de chaleurs de dissolution et pour la calorimétrie des réactions organiques ⁽³⁾.

M^{me} BÉRENGER-CALVET s'est, en particulier, attachée à la mesure directe de la chaleur de réaction de l'alcool éthylique avec l'acide acétique. L'éthérification, ainsi que l'hydrolyse de l'éther éthylique étaient effectuées au sein du calorimètre. Les résultats, très concordants, ont été à 17° (produits réagissants et formés à l'état liquide) de + 1,0 grande calorie, alors que les déterminations indirectes de BERTHELOT et de NERNST donnaient respectivement — 4 et — 2 grandes calories, valeurs non seulement divergentes, mais encore de signe contraire au signe réel.

III. Choix d'un groupe de réactions à étudier. — La calorimétrie précise des réactions organiques présente un vaste champ de recherches où presque tout est à faire. Je pouvais diriger mon travail vers l'étude de l'éthérification d'un même acide par les divers alcools ou d'un alcool par les divers acides ; étudier l'hydrolyse des sucres, des glucosides, etc.

J'ai choisi la saponification des amides.

Cette réaction est, en effet, particulièrement simple, car une seule fonction bien définie, — $CONH^2$, entre en jeu. D'autre part, cette réaction paraît se faire sans stade intermédiaire, à l'inverse de ce qui se produirait, par exemple, dans la saponification des nitriles.

Il m'a paru particulièrement intéressant, après avoir évalué la thermicité de la réaction de saponification des amides, de rechercher dans quelle mesure elle dépend du radical fonctionnel — $CONH^2$ et des radicaux ou atomes voisins.

M. TIAN ayant bien voulu me confier son laboratoire de calorimétrie, j'ai donc orienté mes recherches vers les buts suivants :

1° Effectuer des mesures calorimétriques directes et précises sur la saponification des amides ;

⁽²⁾ *Comptes rendus*, **178** (1924), p. 705.

⁽³⁾ M^{me} BÉRENGER-CALVET, *J. Chim. Phys.*, **24** (1927), pp. 325-345.

2° Comparer les chaleurs de réaction trouvées avec la constitution des corps réagissants et avec les vitesses de réaction correspondantes.

J'ai cherché à évaluer les chaleurs de réaction entre corps dissous, à l'état dilué.

IV. Intérêt de la connaissance des chaleurs de réaction entre corps dissous.

— D'après BERTHELOT, « la chaleur de combinaison rapportée à l'état solide fournit des termes de comparaison mieux définis que si on la rapportait à l'état liquide ou dissous ⁽⁴⁾ ». La raison principale invoquée par cet illustre savant est la suivante : la variation de la chaleur de combinaison avec la température est très petite pour l'état solide ; elle est, au contraire, grande et rapide pour l'état liquide et l'état dissous ⁽⁵⁾. Aussi la plupart des données thermochimiques de BERTHELOT sont relatives aux réactions entre corps solides.

La série de résultats expérimentaux que j'ai pu obtenir en étudiant les chaleurs de saponification des amides par la soude, ces corps étant pris à l'état dissous, semble montrer cependant qu'il est particulièrement intéressant de comparer les chaleurs de réaction à l'état dissous.

Les chaleurs de réaction entre corps solides comprennent en effet :

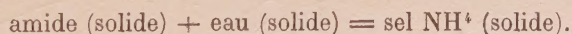
1° Une variation d'énergie due à des phénomènes physiques : désagrégation des réseaux cristallins formant les corps réagissants et reconstruction de cristaux avec les nouvelles molécules formées ;

2° Les chaleurs de réaction entre molécules prises isolément.

Les premières quantités de chaleur dépendent notablement de la forme cristalline et peuvent être fort différentes pour des corps présentant la même fonction.

Les dernières, au contraire, indépendantes des positions relatives des molécules, sont celles qui paraissent vraiment représenter l'effet thermochimique intéressant au point de vue comparatif.

En ce qui concerne les amides, BERTHELOT (*Thermochimie*, t. I, p. 681) a donné quelques valeurs des chaleurs dégagées par la réaction :



Les résultats ne sont pas concordants. On trouve des valeurs tantôt positives, tantôt négatives :

pour l'amide acétique	+ 1,4
» » isovalérique	— 2,4
» » benzoïque	+ 4,0.

D'ailleurs, BERTHELOT conclut : « La chaleur de transformation d'un sel ammoniacal solide en amide et en eau solides, répond à un phénomène thermo-

⁽⁴⁾ BERTHELOT, *Thermochimie*, t. I, p. 192.

⁽⁵⁾ BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. I, pp. 118, 122, 352.

chimique faible et qui paraît être, en général, une absorption de chaleur sauf un cas compris d'ailleurs dans la limite des erreurs. »

Ces erreurs sont, en effet, avec les mesures indirectes de BERTHELOT, pour la réaction d'hydrolyse des amides, de l'ordre de grandeur de l'effet à mesurer. Il était, d'autre part, fort probable que, même avec des déterminations précises, les résultats ne seraient pas identiques pour toutes les amides rapportées à l'état solide.

P. RIVALS a été conduit ⁽⁶⁾, à la suite de mesures sur les amides chlorées, à évaluer à 2 calories environ la chaleur d'hydrolyse d'une amide solide avec formation du sel ammoniacal solide correspondant. Voici les chaleurs de formation données par cet auteur :

chloracétate d' NH^4	+ 21,9 Cal. Kg.
chloracétamide	+ 21,1
trichloracétate d' NH^4	+ 25,27
trichloracétamide	+ 20,5
chlorobenzoate d' NH^4	+ 16,50
chlorobenzamide	+ 16,64.

On voit, par ces nombres, que la concordance des résultats est encore bien imparfaite.

Aussi, j'ai cherché à évaluer les effets thermochimiques entre corps à l'état de solutions aqueuses très diluées, de façon à ne pas avoir à tenir compte des difficultés particulières à l'état solide, mais seulement de l'état de dispersion des molécules d'amide dans le même milieu. J'ai opéré dans des conditions identiques de concentration et de température (17°) afin de rendre plus aisée la comparaison des résultats.

(6) P. RIVALS, *Thèse*, Paris 1897, p. 27.

PREMIÈRE PARTIE

APPAREILS ET MÉTHODES UTILISÉS POUR LA MESURE DES CHALEURS DE SAPONIFICATION DES AMIDES ET POUR LA MESURE DES CONSTANTES DE VITESSE DE SAPONIFICATION

CHAPITRE PREMIER

MESURE DES CHALEURS DE SAPONIFICATION DES AMIDES

A. — LE MICROCALORIMÈTRE DE M. A. TIAN ET SON EMPLOI

1. Principe et avantages de l'appareil. — Le calorimètre de M. A. TIAN présente les particularités suivantes :

1^o *C'est un appareil à compensation électrique* dans lequel on superpose au phénomène thermique à étudier les *effets Peltier et Joule* suivant que le dégagement de chaleur est positif ou négatif, de façon à rendre sensiblement nul le phénomène calorifique global.

L'emploi d'une méthode de compensation présente le grand avantage d'éviter d'avoir à connaître exactement la capacité calorifique du calorimètre et de son contenu.

D'autre part, les effets PELTIER et JOULE, utilisés comme phénomènes de compensation, présentent l'intérêt d'être susceptibles d'une évaluation facile et précise et d'être aisément réglables.

2^o *C'est un microcalorimètre* destiné à des mesures portant sur des quantités minimales de matières : le volume de la partie utile de la cellule qui contient les corps mis en jeu dans une expérience calorimétrique n'est que de 7 cm³. Les débits calorifiques mesurés sont, en général, de 0,5 à 1 cal.-gr. par heure.

Ces micromesures sont imposées par l'emploi de l'effet PELTIER qui ne permet d'absorber que de faibles quantités de chaleur. Mais elles présentent l'avantage considérable d'éviter l'agitation continue ; celle-ci entraîne, dans les calorimètres ordinaires, une correction, en général mal déterminée, qui, dans le cas d'une expérience de longue durée, finit par être du même ordre de grandeur que l'effet à mesurer.

2. Description de l'appareil (fig. 1). — Une cellule C dans laquelle se produit le phénomène calorifique est isolée thermiquement d'un bain à température constante T qui l'entoure. Les écarts de température entre la cellule et le bain thermostatique sont décelés au moyen d'une pile thermo-électrique, reliée à un gavanomètre et enregistrés. Les couples au contact de la paroi de la cellule sont disposés sur une douille en cuivre D, dans laquelle la cellule peut entrer à frottement doux (a).

Une autre pile thermoélectrique, disposée comme la première, est reliée à une batterie d'accumulateurs par l'intermédiaire d'un rhéostat et d'un milliampèremètre. On peut ainsi la faire traverser par un courant de sens et d'intensité convenables pour compenser, par *effet Peltier*, les dégagements de chaleur *positifs* qui se produisent dans la cellule.

Lorsqu'on a affaire, au contraire, à un effet thermique *négligé* dans la cellule, la compensation se fait par *effet Joule* au moyen d'un courant que l'on envoie dans une résistance plongée dans la cellule.

Les deux piles thermoélectriques sont formées d'un nombre différent de couples (7 et 42 couples dans les appareils que j'ai utilisés). Un interrupteur à contacts de mercure permet d'intervertir le rôle détecteur ou producteur d'effet PELTIER des deux piles thermoélectriques de façon à faire varier la sensibilité.

3. Evaluation de la chaleur compensée. — a) *Par effet Joule*. La compensation par *effet Joule* est aisée. Les résistances utilisées étaient contenues dans des tubes de verre fin et immergées dans du pétrole ; la capacité calorifique de cet ensemble était faible. J'ai employé des résistances de l'ordre du millier d'ohms et des courants de quelques milliampères.

b) *Par effet Peltier*. L'effet PELTIER s'accompagne d'un effet JOULE. Pour

(a) Cette cellule est de petit diamètre (13 millimètres) et de forme allongée ; sa paroi est en verre mince et elle est cuivrée dans la partie qui est au contact de la douille. Il en résulte que la température de celle-ci (évaluée au moyen des thermocouples) est très peu différente de la température moyenne à l'intérieur de la cellule et peut être confondue avec elle.

Ainsi, pour un débit horaire de chaleur égal à 0,7 calorie-gramme et après que le régime stationnaire a été atteint, la température périphérique ne diffère de la température moyenne (obtenue après agitation) que de 0,5 millidegré. En adoptant pour capacité calorifique du système, la valeur 14 cal. gr., la quantité de chaleur retenue par la cellule et son contenu n'est que 7 millicalories.

La correction qui en résulte est donc très faible et ne peut atteindre que quelques millièmes de la chaleur dégagée, dans le cas d'une expérience qui dure quelques heures.

Cette correction devient rigoureusement nulle si le débit de chaleur, au début et à la fin de la mesure, est nul ou est resté le même. Cela représente un cas fréquent, qui se produit notamment lorsque le phénomène thermique à mesurer peut être suivi assez longtemps pour qu'il soit entièrement effectué.

Il résulte, de ce qui précède, qu'il est inutile de chercher à uniformiser d'une manière continue la température de la cellule par agitation. Dans quelques cas seulement, une agitation de courte durée, au début et à la fin de l'expérience, pourra être utile.

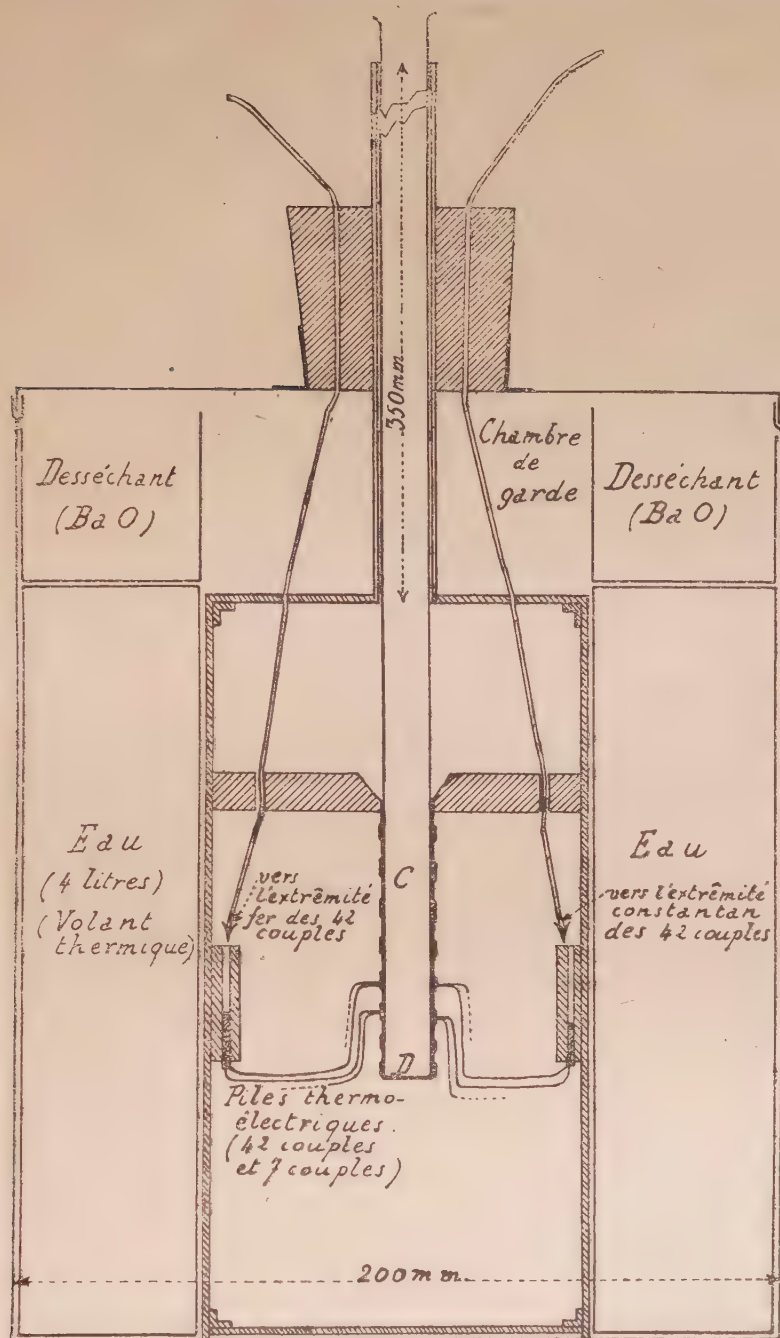


Fig. 1. — Coupe du microcalorimètre à compensation de M. A. Tian.

en tenir compte, on détermine par un étalonnage préalable le courant I pour lequel l'effet PELTIER (PI par couple) est compensé par l'effet JOULE (rI^2 par couple). Le galvanomètre relié aux couples détecteurs reste alors au zéro.

$$\text{De } PI = rI^2, \quad \text{on déduit } I = \frac{P}{r}.$$

La quantité de chaleur, mesurée en cal.-gr., réellement absorbée en une heure avec une pile formée de n couples, traversée par un courant i , est :

$$q = \frac{3600n}{4,185} (Pi - ri^2) = \frac{3600Pni}{4,185} \left(1 - \frac{r}{P} i\right) = Ki \left(1 - \frac{i}{I}\right).$$

La constante K s'obtient par un étalonnage préalable. Il suffit, pour cela, de rechercher par tâtonnements l'effet PELTIER qui compense exactement un débit horaire de chaleur constant et connu q produit dans la cellule par effet JOULE.

Avec l'un des calorimètres que j'ai employés j'ai trouvé $I = 88$ milliam-pères et à 17° :

$$q = 0,01186ni \left(1 - \frac{i}{I}\right),$$

i étant évalué en milliampères et q , en cal.-gr.

4. **Evaluation de la chaleur non compensée.** — Dans la plupart des cas, on arrive à compenser 95 % de la chaleur totale dégagée dans la cellule. La chaleur non compensée est donc relativement faible. Une erreur de 5 % dans sa détermination n'entraîne qu'une erreur de $\frac{1}{2,500}$ dans la mesure de la chaleur totale produite. Cette chaleur non compensée comprend deux parties : l'une représente les pertes par conductibilité ou rayonnement au cours de l'expérience, l'autre sert à élever la température de la douille de $\Delta\theta$ degrés.

1° *Evaluation des pertes : correction d'aire de la courbe donnant les déplacements du spot du galvanomètre en fonction du temps.*

Cette courbe est tracée par points ou, mieux, enregistrée photographiquement.

Les débits de chaleur perdue sont proportionnels aux écarts de température entre la cellule et le bain thermostatique qui l'entoure ; ceux-ci sont eux-mêmes proportionnels aux déviations du spot du galvanomètre. Il en résulte que la courbe enregistrée est, à un facteur constant près, celle qui donne les débits de chaleur perdue en fonction du temps. Son aire, limitée par le « zéro expérimental » est proportionnelle à la chaleur perdue.

Le coefficient de proportionnalité est donné par un étalonnage (*étalonnage en déviation*) et l'aire est mesurée au planimètre ou par pesée.

La courbe ci-après (fig. 2) donne un exemple d'étalonnage en déviation avec le calorimètre cité plus haut et un galvanomètre donnant une déviation du spot de 1 millimètre sur une échelle à 150 centimètres du miroir pour un

courant de $1,3 \cdot 10^{-9}$ ampère. (Résistance du galvanomètre : 21 ohms. Période d'oscillation : 14 secondes).

Un débit de chaleur de 0,1 cal.-gr. dégagé, par heure, dans la cellule, donne une déviation du spot de 24,3 mm. quand on relie le galvanomètre à la pile de 7 couples et de 83 millimètres quand on le relie à la pile de 42 couples.

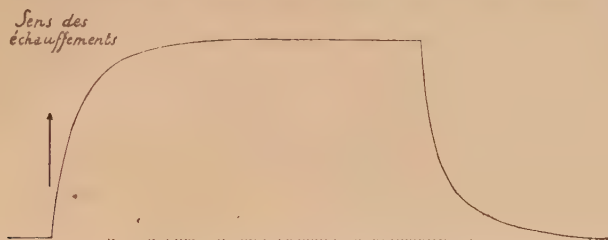


Fig. 2. — Etalonnage en déviation.

Galvanomètre relié aux 7 couples.

Débit horaire de chaleur dans la cellule : 0,217 calorie.

Déviatiôn : 52,7 mm.

2° Echauffement de l'appareil. Correction de capacité calorifique.

Soient C la capacité calorifique de l'appareil et $\Delta\theta$ l'écart de température entre le début et la fin de l'expérience. La correction à pour valeur $C \Delta\theta$.

a) Evaluation de $\Delta\theta$.

Soit E_{17} le pouvoir thermoélectrique de la pile à 17°, R la résistance totale du circuit et S la sensibilité du galvanomètre (définie par l'intensité du courant qui produit un déplacement du spot de 1 millimètre sur l'échelle).

Pour une variation de température de 1 milli-degré, la déviation du spot est :

$$\delta_1 = \frac{E_{17}}{1000 R \cdot S}.$$

La variation de température $\Delta\theta$, correspondant à un déplacement du spot $\Delta\delta$ entre le début et la fin de l'expérience, est :

$$\Delta\theta = \frac{\Delta\delta}{1000 \delta_1} \text{ degré.}$$

Exemple : en utilisant la pile de 42 couples comme détectrice :

$$E_{17} = 42 \times 0,495 \cdot 10^{-7} = 20,79 \cdot 10^{-7} \text{ volts.}$$

$$R = 43,15 \text{ ohms.}$$

$$S = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ ampères.}$$

$$\delta_1 = 37 \text{ millimètres par } 10^{-3} \text{ degré.}$$

Pour la pile de 7 couples on trouve :

$$\delta_1 = 9,0 \text{ millimètres par } 10^{-3} \text{ degré.}$$

b) *Evaluation de C* . La capacité calorifique du calorimètre est assez difficile

à évaluer. Elle varie, en effet, avec la rapidité des phénomènes thermiques, car elle dépend du retard à la transmission de la chaleur.

1° *Pour un phénomène thermique de courte durée.*

On fait dégager par effet JOULE, dans la cellule, une quantité de chaleur connue Q , pendant un temps court, de l'ordre de 1 minute. Il en résulte une déviation du spot qui atteint son maximum au bout de 2 ou 3 minutes (fig. 3).

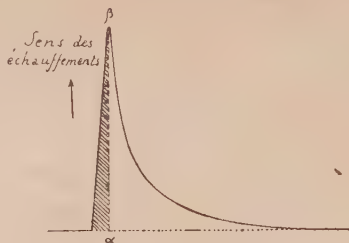


Fig. 3. — Evaluation de la capacité calorifique C_1 . On a dégagé par effet Joule 0,08032 calorie en une minute. L'élongation maximum du spot, atteinte au bout de 3 minutes, est 65 millimètres.

La chaleur dégagée Q , diminuée de la correction d'aire (partie hachurée sur la figure ci-jointe) est égale à $C_1 \Delta\theta$. La mesure de l'élongation $\alpha\beta$ permet de connaître $\Delta\theta$. On en déduit C_1 .

Remarque. L'expérience a montré que pour des phénomènes thermiques de courte durée, les élongations maxima $\alpha\beta$ du spot sont proportionnelles aux chaleurs dégagées Q . Cette remarque permet de faire des mesures très rapides de phénomènes thermiques de courte durée tels que les chaleurs de dilution ou de dissolution. Le calorimètre est alors employé en *balistique*.

2° *Pour un phénomène thermique constant et de longue durée.*

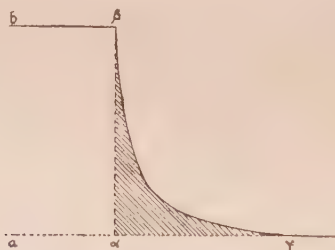


Fig. 4. — Evaluation de la capacité calorifique C_2 .

On arrête le débit de chaleur constant représenté par la courbe $b\beta$ (fig. 4) et on laisse refroidir la cellule. La chaleur perdue par celle-ci est représentée par l'aire $\alpha\beta\gamma$ et est égale à $C_2 \Delta\theta$. Il suffit donc de mesurer cette aire et d'évaluer $\Delta\theta$, qui est représenté par l'ordonnée $\alpha\beta$, pour en déduire C_2 .

J'ai trouvé $C_1 = 13,6$ cal.-gr. et $C_2 = 15$ cal.-gr.

5. **Expression de la quantité de chaleur à mesurer Q .** — Nous appellerons q la chaleur compensée, $A_1 - A_2$ la correction d'aire de la courbe enregistrée, A_1 étant représenté par l'aire de la partie positive de la courbe (échauffements) et A_2 par l'aire de la partie négative (refroidissements), $\Delta\theta$ la correction de capacité calorifique :

$$Q = q + A_1 - A_2 + C \cdot \Delta\theta.$$

6. **Précision des mesures.** — *a)* Pour faire des mesures précises il est nécessaire d'avoir un « zéro expérimental » bien fixe ou ne présentant que de faibles variations régulières et connues. Il faut, pour cela, que la température du bain thermostatique soit fixe ou varie linéairement avec le temps. Il faut que la température le long du circuit de la pile thermoélectrique détectrice (y compris le galvanomètre) soit constante ou varie de la même manière pendant toute la durée de l'expérience.

Ce résultat a été atteint dans l'installation de M. TIAN, en opérant dans une cave divisée en 3 salles. L'une, la salle n° 1, la mieux protégée, contient le calorimètre placé dans un trou creusé dans le sol, le galvanomètre et un interrupteur qui permet d'intervertir le rôle des deux piles ou de mettre le galvanomètre au zéro absolu. Cet interrupteur est commandé à distance, de la salle n° 2. Tous ces appareils sont *soigneusement* mis à l'abri de l'humidité. Cela est d'une importance très grande et nécessite une installation parfaite : calorimètre placé dans une cuve de paraffine et recouvert d'une cloche de verre ; fils conducteurs sous plomb ; galvanomètre et interrupteur dans une cage de verre ; absorption de l'humidité au moyen de baryte ou d'acidesulfurique.

Le miroir du galvanomètre donne, dans la salle n° 2, à travers une glace fermant un trou pratiqué dans le mur mitoyen, une image linéaire sur une échelle divisée et sur l'enregistreur photographique. La salle n° 2 contient aussi les appareils de mesure et les rhéostats nécessaires au réglage des courants destinés à la production des effets JOULE et PELTIER.

La salle n° 3 sert de laboratoire. On pénètre le moins possible dans les deux premières salles (surtout dans la première) afin d'éviter les variations de température.

M. TIAN a relevé, depuis janvier 1926, les températures de la salle des calorimètres. Les variations journalières de température sont de 0,014 degré en moyenne et sont régulières. Les écarts maxima de température pendant une année sont de 2,5 à 3 degrés.

C'est pourquoi j'ai pu suivre des expériences calorimétriques pendant une journée sans observer de variations sensibles du zéro expérimental. J'ai même pu réaliser dans de bonnes conditions des expériences d'une durée de 48 heures.

b) Tous les appareils ont été fréquemment étalonnés. Les milliampèremètres, notamment, étaient étalonnés par la méthode potentiométrique, après chaque mesure importante.

J'ai employé à cet effet, d'excellents milliampèremètres, CHAUVIN et ARNOUX, comme voltmètres. Ces appareils étaient d'une construction spéciale (cadran divisé de 100 à 175 divisions par demi-divisions permettant des lec-

tures donnant une précision de 1/1.000 à 1/1.750, et jeu de sensibilités appropriées).

En somme, *mes mesures se ramènent à l'évaluation des chaleurs dégagées par comparaison avec un effet Joule pris pour base.*

$$Q = \frac{1}{4,185} \frac{E^2}{R} t.$$

La mesure de la résistance R a été faite à moins de 1/10.000 près et fréquemment vérifiée.

J'ai employé, pour l'équivalent mécanique de la calorie, la valeur $J = 4,185$ joules.

c) *Les quantités de chaleur compensées s'évaluent aisément avec une erreur relative de l'ordre de 2/1.000.*

Les quantités de chaleur non compensées s'évaluent avec une précision bien moindre : environ 5 %. Mais il est possible de les rendre très faibles :

1° *En s'arrangeant de façon à rendre l'aire positive de la courbe enregistrée à peu près égale à l'aire négative ;*

2° *En rendant le plus petit possible l'écart de température $\Delta\theta$ entre le début et la fin de l'expérience.*

Les quantités de chaleur non compensées n'affectent alors le résultat final que d'une erreur très faible de l'ordre de 2 à 3/1000.

d) Pour mesurer la chaleur de saponification des amides, j'ai déterminé entre deux instants t_1 et t_2 , au cours de la réaction, la chaleur dégagée et la quantité d'amide saponifiée. *J'ai choisi ces instants t_1 et t_2 de telle manière que les corrections calorimétriques soient réduites au minimum.*

Pour évaluer les quantités d'amide saponifiée entre des instants t_1 et t_2 quelconques, il me fallait alors connaître la loi qui donne les taux de saponification en fonction du temps. C'est pourquoi j'ai cherché à la déterminer avec précision.

La connaissance de la cinétique de la réaction m'a donc permis d'augmenter beaucoup la précision de la mesure calorimétrique elle-même.

B. — MÉTHODE UTILISÉE POUR LA MESURE DES CHALEURS DE SAPONIFICATION DES AMIDES EN SOLUTIONS CONCENTRÉES

La réaction :



quoique lente à la température ordinaire pour la plupart des amides, donne un effet thermique appréciable.

Pour les amides aliphatiques normales, à partir de l'acétamide, j'ai dû opérer avec des solutions suffisamment concentrées afin d'avoir un débit calorifique mesurable avec une bonne précision. Mais l'emploi de solutions concentrées nécessite des corrections relatives aux chaleurs de dilution dont il

faut tenir compte (7). En effet, les corps formés se dissolvent dans un milieu dont la composition est constamment variable au cours de la réaction.

J'ai été conduit à employer la méthode suivante qui permet une évaluation théoriquement rigoureuse de la chaleur de réaction.

1° A l'instant zéro on fait réagir :

A mol.-gr. d'amide sous forme de solution de concentration θ_1 (exprimée en normalité) et S mol.-gr. de soude sous forme de solution de concentration θ_2 .

On obtiendra, après la réaction, un sel de sodium que l'on pourra retirer sous forme d'une solution de concentration θ_3 et il restera une solution d'ammoniac de concentration θ_4 (le solvant a été partagé entre le sel de sodium et NH^3).

On se propose d'évaluer la chaleur X dégagée par cette réaction.



2° Au bout d'un certain temps t_1 on fait un premier dosage de l'ammoniac formé qui montre la disparition de a_1 mol.-gr. d'amide et a_1 mol.-gr. de soude. L'état du système au temps t_1 est donc :

$$\text{Etat } t_1 \left\{ \begin{array}{l} \text{A} - a_1 \text{ mol.-gr. d'amide} \\ \text{S} - a_1 \text{ mol.-gr. de soude} \\ a_1 \text{ mol.-gr. de sel de Na} \\ a_1 \text{ mol.-gr. de NH}^3 \\ n \text{ mol.-gr. d'eau.} \end{array} \right.$$

3° A l'instant t_2 on fait un deuxième dosage et on trouve que la quantité disparue de chacun des corps réagissants est a_2 mol.-gr.

$$\text{Etat } t_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{A} - a_2 \text{ mol.-gr. d'amide} \\ \text{S} - a_2 \text{ mol.-gr. de soude} \\ a_2 \text{ mol.-gr. de sel de Na} \\ a_2 \text{ mol.-gr. de NH}^3 \\ n \text{ mol.-gr. d'eau.} \end{array} \right.$$

Entre les instants t_1 et t_2 on a transformé $a_2 - a_1$ mol.-gr. d'amide. Soit q la chaleur mesurée entre ces deux instants. (La détermination de q constitue l'expérience thermochimique fondamentale). Pour 1 mol.-gr. transformée, la chaleur mesurée serait $Q = \frac{q}{a_2 - a_1}$.

4° Pour en déduire la chaleur de réaction X, nous considérerons le cycle d'opérations suivant pour passer de l'état t_1 à l'état t_2 .

a) A l'instant t_1 on retire de la solution $a_2 - a_1$ mol.-gr. d'amide, sous forme

(7) M^{me} BÉRENGER-CALVET et M. A. TIAN, Chaleurs de dissolution et chaleurs de réactions incomplètes, *Comptes rendus*, t. 180 (1925), p. 1907.

M^{me} BÉRENGER-CALVET, *J. Chim. Phys.*, 24 (1927), p. 344.

de solution de concentration θ_1 et $a_2 - a_1$ mol.-gr. de soude sous forme de solution de concentration θ_2 .

Il reste un liquide ε dont la composition est :

$$\text{liquide } \varepsilon \left\{ \begin{array}{l} A - a_1 - (a_2 - a_1) = A - a_2 \text{ mol.-gr. d'amide} \\ S - a_1 - (a_2 - a_1) = S - a_2 \text{ mol.-gr. de soude} \\ \quad \quad \quad a_1 \text{ mol.-gr. de sel de Na} \\ \quad \quad \quad a_1 \text{ mol.-gr. de NH}^3 \\ \quad \quad \quad n' \text{ mol.-gr. d'eau.} \end{array} \right.$$

Cette opération produirait un effet thermique $-q_1$. Soit, par mol.-gr. :

$$Q_1 = \frac{q_1}{a_2 - a_1}.$$

q_1 est la chaleur de dilution simultanée de $a_2 - a_1$ mol.-gr. d'amide sous forme de solution de concentration θ_1 et de $a_2 - a_1$ mol.-gr. de soude sous forme de solution de concentration θ_2 . La mesure de q_1 est assez aisée. On brise simultanément, dans la cellule qui contient le liquide ε , deux tubes contenant les solutions d'amide et de soude à diluer et on évalue la chaleur dégagée. L'emploi de la méthode balistique est souvent suffisante.

b) On réalise ensuite fictivement la réaction (1) avec les $(a_2 - a_1)$ mol.-gr. de corps réagissants retirés de la solution. Le dégagement de chaleur rapporté à la mol.-gr. est X calories.

c) On dilue ensuite simultanément les solutions de $(a_2 - a_1)$ mol.-gr. d'acétate de soude et d'ammoniaque obtenues dans le liquide ε . Il se dégage q_2 calories. Soit par mol.-gr. : $Q = \frac{q_2}{a_2 - a_1}$ calories.

On retrouve ainsi l'état t_2 .

De l'équation :

$$Q = -Q_1 + X + Q_2.$$

on déduit X.

5° **Moyen de réaliser pratiquement le liquide ε .** — A l'instant zéro, on mélange, dans la cellule, $A - a_2 + a_1$ mol.-gr. d'amide en solution de concentration θ_1 avec $S - a_2 + a_1$ mol.-gr. de soude en solution de concentration θ_2 .

Au bout d'un certain temps t_3 il a disparu a_1 mol.-gr. d'amide et de soude, et le liquide ε est réalisé.

Détermination de t_3 .

Au temps t_3 la fraction d'amide saponifiée est $\frac{a_1}{A - a_2 + a_1}$. La courbe (ou la relation algébrique), donnant la fraction d'amide saponifiée en fonction du temps, permet de trouver t_3 .

CHAPITRE II

MESURE DES CONSTANTES DE VITESSE DE SAPONIFICATION DES AMIDES

La cinétique de la saponification des amides par les alcalis paraît avoir été moins étudiée que celle de leur hydrolyse par les acides, et elle a été surtout envisagée au point de vue de la comparaison de ces deux phénomènes (J. C. CROCKER et F. H. LOWE ⁽⁸⁾ ; VON PESKOFF et J. MEYER ⁽⁹⁾).

La mesure des vitesses d'hydrolyse des amides par les acides a eu, au contraire, divers buts :

OSTWALD ⁽¹⁰⁾, WOLDEMAR DE LA CROIX ⁽¹¹⁾ ont eu en vue la comparaison des forces relatives des acides ;

EULER et RUDBERG ⁽¹²⁾ ont cherché à établir une relation entre la vitesse d'hydrolyse et le P_H de la solution.

ACREE et NIRDLINGER ⁽¹³⁾, J. C. CROCKER ⁽¹⁴⁾, BENRATH ⁽¹⁵⁾, PESKOFF et MEYER, etc., ont cherché à déduire de l'étude cinétique le mécanisme de la réaction.

Ces auteurs ont employé, soit des procédés physiques : mesures des conductibilités (J. C. CROCKER), étude dilatométrique ou stalagmométrique (BENRATH), déterminations électrométriques de P_H ; soit des procédés chimiques : dosage du sel ammoniacal produit par la mesure du volume d'azote dégagé après addition d'une solution de brome (OSTWALD, ACREE et NIRDLINGER, VON PESKOFF et J. MEYER).

En ce qui concerne la série des amides aliphatiques normales, je n'ai pu

⁽⁸⁾ J. C. CROCKER et F. H. LOWE, *J. Chem. Soc.*, **91** (1907), p. 952. The velocity of hydrolysis of the aliphatic amides by alkali.

⁽⁹⁾ VON PESKOFF et J. MEYER, *Z. phys. chem.*, **82** (1913), p. 129. Zur Kenntniss der folge-reaktion. Die hydrolyse von Säureamiden und nitrilen.

⁽¹⁰⁾ OSTWALD, *J. prak. Chem.*, **27** (1883), p. 1. Studien zur chemischen dynamik.

⁽¹¹⁾ WOLDEMAR DE LA CROIX, *J. Prak. Chem.*, **29** (1884), p. 478. Der einfluss der verdünnung auf die Geschwindigkeit chemischer Reactionen.

⁽¹²⁾ EULER et RUDBERG, *J. anorg. Chem.*, **127** (1923), p. 244. Reaktionskinetische Messungen und berechnungs versuche.

⁽¹³⁾ S. F. ACREE et NIRDLINGER, *Am. Chem. J.*, **38** (1907), p. 489. On the hydrolysis of amides by acids.

⁽¹⁴⁾ J. C. CROCKER et F. H. LOWE, *J. Chem. Soc.*, **91** (1907), p. 593. The velocity of hydrolysis of aliphatic amides.

⁽¹⁵⁾ BENRATH, *Z. anorg. Chem.*, **151** (1926), pp. 53-67. Über die andwindung der dilatometrischen und der stalagmometrischen Methode bei Kinetischen Untersuchungen.

utiliser les données de J. C. CROCKER et F. H. LOWE qui étaient relatives à des températures trop différentes de celle à laquelle j'ai opéré : 17°. Ces auteurs, en effet, avaient fait leurs mesures à 40°06, 63°02, 95°09.

D'autre part, j'ai observé quelques divergences entre les résultats que j'ai obtenus directement à 17° et ceux qu'on peut déduire, par le calcul, des mesures de PESKOFF et MEYER, faites à 18° et à 25°. Pour la valéramide, notamment, ces auteurs ont trouvé une valeur qui se place anormalement dans la série des amides. Des mesures très soignées, avec des échantillons de valéramide provenant de sources différentes et purifiés par une série de cristallisations, m'ont donné une valeur de la constante de vitesse de saponification qui est, au contraire, tout à fait normale (sensiblement la même que celle de la butyramide et de la capronamide).

C'est pourquoi, même pour les amides qui avaient déjà été étudiées, j'ai dû mesurer les constantes de vitesse de saponification à 17°. Pour un certain nombre d'amides, j'ai fait aussi cette détermination à zéro degré, afin de pouvoir calculer les coefficients de température.

J'ai évalué les taux de saponification en fonction du temps, en dosant le sel ammoniacal obtenu par la méthode de Ronchèse (16) (méthode au formol) convenablement adaptée. Ce procédé m'a permis de faire des dosages très rapides à la température ordinaire, et avec toute la précision qu'on peut attendre des mesures volumétriques.

Il consiste à neutraliser la liqueur dans laquelle on veut titrer le sel ammoniacal ; à ajouter ensuite un excès de *formol neutre* qui donne, avec l'ammoniac, de l'hexaméthylène tétramine. La liqueur devient alors acide et il suffit de doser cette acidité.

Une difficulté se présente : la neutralisation de la liqueur primitive en présence du sel ammoniacal. Le virage du réactif coloré n'est pas net. Si on emploie la phtaléine, le virage est retardé par la formation de diimidophtaléine incolore. Quelques auteurs (17) admettent que la quantité d'acide mis en liberté paraît, de ce fait, trop faible de 1/30 ; mais cette correction est grossière.

J'ai évité cette difficulté en opérant de la façon suivante :

Chaque tube contient la solution d'amide et une ampoule renfermant la solution de soude.

On brise cette ampoule à l'instant initial de la saponification et on obture aussitôt avec un bouchon de caoutchouc traversé par un tube contenant la quantité d'acide sulfurique exactement nécessaire pour neutraliser la soude



Fig. 5. — Mesure de la constante de vitesse de saponification. Tube témoin.

(16) A. RONCHÈSE, *Journal de pharmacie*, **25** (1907), p. 611. Nouveau procédé de dosage de l'ammoniacque.

(17) A. RONCHÈSE, *Guide pratique pour l'analyse des urines* (1915). Paris (Baillière).

(fig. 5). Les quantités de solutions de soude, d'amide et d'acide sulfurique sont préalablement déterminées par pesées à 1 milligramme près quand on opère sur des volumes de solution de l'ordre de quelques cm^3 , et au moyen de pipettes de Baudin soigneusement étalonnées quand on opère sur des volumes de 20 à 50 cm^3 . (Ces pipettes me permettaient d'évaluer les quantités versées avec une précision variant entre 1/2.000 et 1/5.000).

Les tubes-témoins, placés dans un trou plein d'eau, creusé dans le sol, à côté du calorimètre, sont maintenus à température constante.

A l'instant du dosage, il suffit de briser le fond du tube contenant l'acide sulfurique, de rincer celui-ci et d'agiter. L'ammoniac contenu dans le tube-témoin est absorbé par l'acide sulfurique ; la liqueur est neutralisée.

On ajoute alors un excès de *formol neutre* (neutralisé en présence de phtaléine jusqu'à coloration rose). La liqueur, devenue acide, est enfin neutralisée par une solution de baryte titrée, versée avec une burette automatique, en présence de phtaléine. On en déduit le taux de saponification de l'amide.

Dans toutes mes mesures, j'ai pu vérifier que la réaction de saponification est bien bimoléculaire, comme cela avait été déjà signalé par J. C. CROCKER et par VON PESKOFF et J. MEYER.

En opérant avec des quantités équimoléculaires d'amide et de soude, comme je l'ai fait pour un certain nombre d'amides, la vitesse de réaction est représentée par : $\frac{dx}{dt} = k(A - x)^2$, A étant la concentration initiale commune en amide et en soude et x étant la diminution de concentration de chacun de ces corps au temps t .

On en tire :

$$\frac{x}{A \cdot t(A - x)} = k.$$

Le taux de saponification τ au temps t est : $\tau = 100 \frac{x}{A}$. L'équation précédente peut alors s'écrire :

$$\frac{\tau}{A \cdot t(100 - \tau)} = k.$$

Lorsqu'on opère avec des concentrations initiales différentes : A en amide et S en soude, la vitesse de réaction est représentée par :

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x)(S - x).$$

D'où l'on tire :

$$k = \frac{1}{t} \frac{2,3026}{A - S} \log_{10} \frac{S(A - x)}{A(S - x)}.$$

J'ai très bien vérifié les équations précédentes pour les 10 amides que j'ai étudiées et j'ai déterminé les valeurs de k correspondant à chacune de ces amides.

CHAPITRE III

SOLUBILITÉ DES AMIDES DANS LES SOLUTIONS DE SOUDE ET DANS LES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

I. But de cette étude. — Les mesures de constantes de vitesse et de chaleurs de saponification des premiers termes de la série aliphatique des amides sont assez aisées. Il n'en est pas de même à partir du 5^e terme de cette série, car ces corps sont de moins en moins solubles.

Afin d'avoir une vitesse de réaction suffisante pour obtenir un débit de chaleur mesurable, on est alors conduit à employer des concentrations élevées en soude.

C'est en faisant de tels essais que j'ai constaté un phénomène curieux et intéressant :

En ajoutant des solutions de soude concentrées aux solutions d'amides, on obtient la précipitation de celles-ci. Il en résulte qu'on est limité dans l'emploi des solutions concentrées de soude ; la vitesse de réaction que l'on est susceptible d'obtenir à une température donnée *présente un maximum* qu'il n'est pas possible de dépasser et qu'il m'était particulièrement utile de connaître. En effet, cela me permettait de réaliser dans les meilleures conditions possibles la saponification des amides de faible réactivité.

Je me suis proposé d'obtenir ce maximum par une étude systématique de la solubilité des amides dans les solutions de soude. J'ai étendu cette étude à la solubilité des amides dans les solutions d'électrolytes.

J'ai vérifié expérimentalement une loi de solubilité avec une très bonne précision.

Elle m'a permis de trouver une règle très simple pour obtenir les concentrations convenables qui donnent la vitesse de réaction maximum.

II. Le précipité obtenu en ajoutant de la soude, de la potasse ou un sel neutre, à une solution d'amide, est l'amide elle-même sous sa forme cristalline normale.
— Dans le cas de la précipitation par la soude :

1^o J'ai soigneusement analysé le précipité obtenu, après l'avoir essoré et en évitant de le laver à l'eau de crainte d'hydrolyser un sel de sodium possible.

L'expérience suivante m'a montré que les traces de soude, qui se trouvent dans le précipité, proviennent uniquement de l'eau-mère retenue par les cristaux.

Après avoir essoré les cristaux, on dessèche une certaine quantité de préci-

pit  et on détermine la perte de poids qui en résulte. D'autre part, on évalue, par dosage, la quantité de soude contenue dans le précipité (de l'ordre de 0,5% du poids total). On trouve que le rapport du poids de l'eau évaporée au poids de soude contenu dans le précipité est le même que dans l'eau-mère.

Conclusion : le précipité obtenu n'est pas un sel de sodium de l'amide.

D'autre part, l'analyse a montré que ce précipité a la même composition que l'amide elle-même.

2^o J'ai examiné au microscope les cristaux obtenus par précipitation ; j'ai aussi réalisé cette précipitation sous l'objectif du microscope, en mettant au contact d'une goutte de solution d'amide, une goutte de solution de soude concentrée ou un cristal de NaCl (expérience très nette, avec la benzamide surtout). On obtient des cristaux identiques à ceux de l'amide solide primitive.

La précipitation d'une forme isomère n'a donc vraisemblablement pas lieu ; c'est l'amide sous sa forme normale qui précipite.

III.  tude quantitative. Mode opératoire. — *Dans le cas de la soude* : il faut opérer vite de façon à éviter la saponification.

1^o On mélange la solution d'amide et la solution de soude (on emploie des solutions de soude de concentration 3 à 10 normale suivant les cas). On agite vivement. Au bout de quelques secondes on filtre rapidement sur porcelaine en s'aidant du vide.

On dose la soude par une solution titr e de SO^4H^2 .

On dose l'amide en distillant avec un excès de soude dans l'appareil Aubin. L'ammoniac dégagé barbotte dans un volume connu de solution titr e de SO^4H^2 qu'on dose en retour par de la baryte titr e.

C'est la meilleure méthode mais elle est un peu longue.

On a opéré la précipitation et la filtration dans une grande cuve d'eau servant de bain thermostatique. La température est suivie au cours de la filtration. On adopte la température moyenne du début et de la fin de la filtration.

2^o On verse la solution de soude au moyen d'une burette graduée dans un volume connu de solution d'amide de concentration connue. On arrête l'écoulement au moment de la précipitation. Il ne peut y avoir sursaturation en amide, car autour de la goutte de soude qui pénètre dans le liquide, il y a formation de cristaux d'amide, qui ne peuvent se redissoudre que si la solution n'est pas saturée.

Après précipitation, on recherche le volume d'eau distillée (très petit) qu'il faut ajouter pour redissoudre le précipité.

On fait la moyenne de plusieurs mesures faites dans les mêmes conditions.

Dans le cas de solutions salines.

1^o Exemple avec NaCl.

On prépare une série de tubes contenant des solutions de NaCl de différentes concentrations. On ajoute une solution chaude et saturée d'amide dans chaque tube. Par refroidissement, un excès d'amide précipite. On laisse dans un thermostat (bain d'eau) au contact pendant deux jours. (On a vérifié, au préalable, que les solutions de NaCl étaient neutres.)

On filtre ensuite le contenu de chaque tube (à la température du thermostat), on dose l'amide par la méthode Aubin, et le chlorure de sodium au moyen d'une solution de nitrate d'argent en présence de bichromate de potassium.

2° J'ai étudié aussi la solubilité de la benzamide dans les solutions de NO^3K . Dans chaque expérience, je laissais séjourner dans un thermostat les solutions salines saturées d'amide, au contact d'un excès d'amide; après filtration je dosais la solution en amide et en sel.

IV. Loi du phénomène. — *Résultat expérimental.* Lorsqu'on trace les courbes donnant les $\log_{10} C_a$ (C_a étant la solubilité de l'amide dans les solutions salines ou de soude) en fonction des C_s (concentrations en soude ou en sel), on trouve des droites à coefficients angulaires négatifs.

L'extrapolation de ces droites jusqu'à leur rencontre avec l'axe des ordonnées aboutit à une valeur de $\log_{10} C_a$ égale à la valeur $\log_{10} C_{a \max}$; $C_{a \max}$ étant la solubilité de l'amide dans l'eau pure.

L'expression de la loi est donc :

$$-\log \frac{C_a}{C_{a \max}} = K_s C_s.$$

Elle montre que la fugacité des molécules d'amide est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte.

On trouve, dans le cas de la soude :

	K_s	t
Propionamide	0,256	25°25
Butyramide	0,262	15°
Capronamide	0,216	10°
Benzamide	0,222	17°
Méthylacétanilide (exalgine)	0,337	17°

Remarques. 1° Pour la soude K_s varie peu avec la série des amides aliphatiques.

2° Sans chercher à évaluer la valeur de K_s j'ai vérifié pour un très grand nombre d'amides, substituées ou non (valéramide, acétanilide, bromacétanilide, etc.) que la précipitation par addition de soude a lieu. Je n'ai pu arriver à précipiter par la soude l'acétamide ni les chloracétamides. Cela est dû probablement au fait que ces corps se saponifient rapidement à mesure qu'on ajoute la soude. Ce qui confirme cette hypothèse, c'est qu'on peut cependant précipiter ces amides en solutions concentrées par addition de sels neutres tels que NaCl.

Pour les solutions de benzamide, en présence de NaCl, à 18° on trouve : $K_s = 0,138$; en présence de NO^3K à 17°, on trouve : $K_s = 0,034$.

La loi empirique précédente est bien connue dans le cas de l'addition d'un sel neutre à une solution aqueuse d'un corps électriquement neutre et la littérature porte de nombreuses déterminations du coefficient K_s « d'effet de sel » ⁽¹⁸⁾.

(18) K. LINDERSTROM-LANG, *Compt. rend. trav. lab.*, Carlsberg, 15, n° 4, (1924).

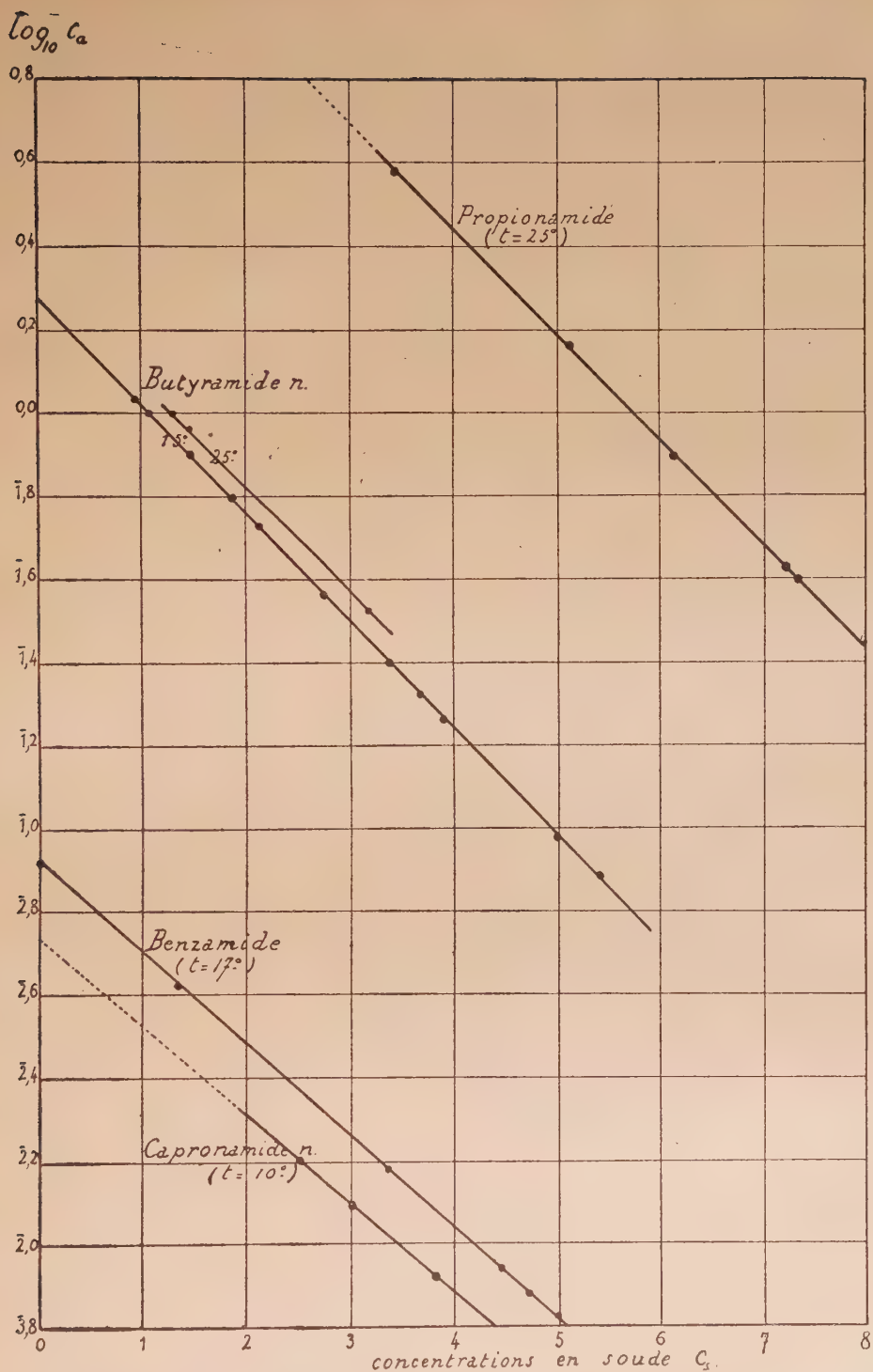


Fig. 6. — Courbes donnant les logarithmes vulgaires des solubilités des amides (exprimées en nombre de molécules-grammes par litre) dans les solutions de soude.

Mais je n'ai pas trouvé de déterminations analogues à celles de l'effet des bases sur la solubilité des substances neutres telles que les amides, avec lesquelles elles

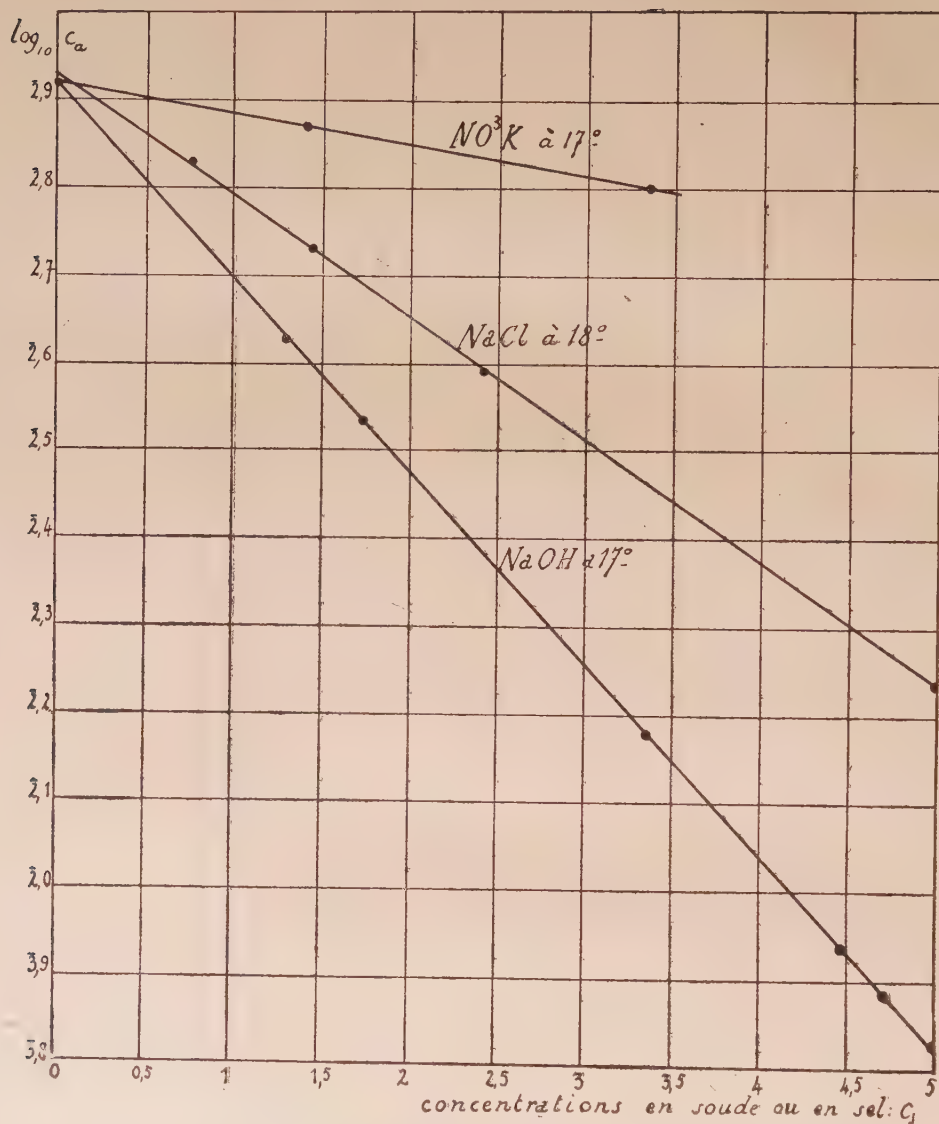


Fig. 7. — Courbes donnant les logarithmes vulgaires des solubilités de la benzamide (exprimées en nombre de molécules-grammes par litre) dans les solutions de divers électrolytes de concentrations C_j .

réagissent. Cet effet, dans le cas de la soude, est notablement plus grand qu'avec NaCl et surtout qu'avec NO^3K .

Les courbes ci-jointes donnent l'ensemble des résultats obtenus.

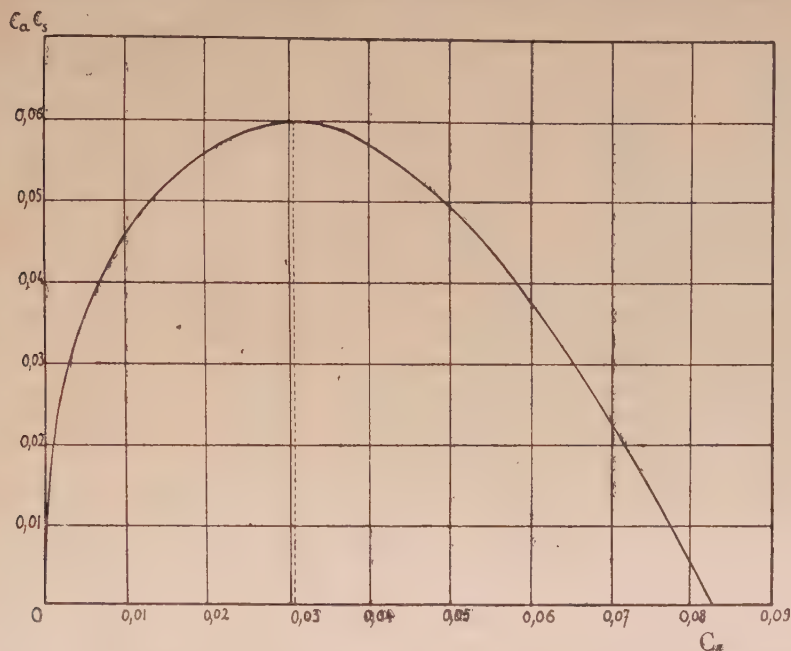


Fig. 8. — *Benzamide*. Produits $C_a C_s$ en fonction de C_a (C_a est la solubilité de l'amide dans les solutions de soude de concentrations C_s).

$C_a C_s$ passe par un maximum pour $C_a = \frac{C_{a \max}}{e}$; $C_{a \max}$ étant la solubilité de l'amide dans l'eau pure; e est la base des log népériens.

DÉTAIL DES RÉSULTATS NUMÉRIQUES OBTENUS

A. *Solubilité des amides dans les solutions de soude* (courbes fig. 6). — C_a désigne la solubilité de l'amide (exprimée en nombre de molécules-grammes par litre de solution) dans les solutions de soude de concentrations C_s (C_s est exprimé en normalité).

Propionamide.

Température t	C_s	C_a	$\log_{10} C_a$	$K_s = \frac{\log 29,85 - \log C_a}{C_s}$
25°25	0,00	29,85	1,475	
25,25	3,47	3,95	0,58051	0,257
25,25	5,14	1,46	0,16435	0,255
25,25	6,17	0,78	1,89209	0,257
25,25	7,22	0,424	1,62747	0,256
25,25	7,35	0,396	1,59770	0,256

Moyenne : 0,256

A 25°25 on a : $\log_{10} \frac{C_a}{29,85} = 0,256 C_s$

Butyramide n.

<i>t</i>	<i>C_s</i>	<i>C_a</i>	$\log_{10} C_a$	$K_s = \frac{\log 1,870 - \log C_a}{C_s}$
15°0	0,000	1,870	0,27184	
15,0	0,898	1,08	0,03342	0,265
15,0	1,050	1,000	0,000	0,259
15,5	1,44	0,7737	1,88857	0,265
15,0	1,804	0,629	1,79865	0,262
15,18	2,10	0,5196	1,71567	0,265
15,0	2,704	0,3679	1,56573	0,261
15,0	3,32	0,2514	1,40037	0,262
15,5	3,516	0,224	1,350	0,263
15,5	3,641	0,2089	1,31994	0,261
15,0	3,897	0,1797	1,25455	0,2615
15,0	5,40	0,07494	2,87471	0,259
25°	1,31	1,020	0,00860	
25	1,45	0,907	1,95761	
25	3,15	0,330	1,5185	

Moyenne : 0,262

$$\text{A } 15^\circ \text{ on a : } -\log_{10} \frac{C_a}{1,870} = 0,262 C_s$$

Capronamide n.

<i>t</i>	<i>C_s</i>	<i>C_a</i>	$\log_{10} C_a$	$K_s = \frac{\log 0,05495 - \log C_a}{C_s}$
10°0	2,5	0,0159	2,20140	0,215
10,0	3,013	0,0123	2,08991	0,216
10,0	3,805	0,00830	3,91908	0,216

Moyenne : 0,216

$$\text{A } 10 \text{ on a : } -\log_{10} \frac{C_a}{0,05495} = 0,216 C_s$$

Benzamide.

<i>t</i>	<i>C_s</i>	<i>C_a</i>	$\log_{10} C_a$	$K_s = \frac{\log 0,0830 - \log C_a}{C_s}$
17°0	0,00	0,0830 (saturation à 17°)	2,91908	
17,0	1,28	0,04232	2,62634	0,229
17,0	1,75	0,03444	2,53706	0,2215
17,0	3,345	0,01495	2,17464	0,2235
17,0	4,47	0,00855	3,93197	0,221
17,0	4,50	0,00881	3,94498	0,217
17,0	4,706	0,00770	3,86649	0,220

Moyenne : 0,222

$$\text{A } 17^\circ \text{ on a : } -\log_{10} \frac{C_a}{0,0830} = 0,222 C_s$$

Méthylacétanilide (exalguine).

t	C_s	C_a	$\log_{10} C_a$	$K_s = \frac{\log 0,129 - \log C_a}{C_s}$
17°0	0,972	0,0607	$\bar{2},78319$	0,337
17,0	1,585	0,0376	$\bar{2},57519$	0,338
17,0	2,61	0,017	$\bar{2},23045$	0,3375
17,0	2,73	0,01553	$\bar{2},19117$	0,337
17,0	3,38	0,00934	$\bar{3},97035$	0,338

Moyenne : 0,3375

$$A 17^\circ \text{ on a : } -\log_{10} \frac{C_a}{0,129} = 0,337 C_s$$

Il est à remarquer que la valeur obtenue pour K_s dans le cas de l'exalguine, qui est une amide substituée, s'écarte des précédentes valeurs trouvées pour les amides normales.

B. *Solubilité de la benzamide dans les solutions salines* (courbes fig. 7). — C_s est la concentration du sel exprimée en normalité.

a) Solubilité dans les solutions de chlorure de sodium.

t	C_s	C_a	$\log_{10} C_a$	$K_s = \frac{\log 0,855 - \log C_a}{C_s}$
18°	0	0,0855 (saturation)	$\bar{2},93197$	
18	1,464	0,0539	$\bar{2},73159$	0,1365
18	2,425	0,0390	$\bar{2},59106$	0,140
18	5,044 (saturation)	0,0170	$\bar{2},23045$	0,139

Moyenne : 0,138

$$A 18^\circ \text{ on a : } -\log_{10} \frac{C_a}{0,0855} = 0,138 C_s$$

b) Solubilité dans les solutions d'azotate de potassium.

t	C_s	C_a	$\log_{10} C_a$	$K_s = \frac{\log 0,855 - \log C_a}{C_s}$
17°0	0	0,0830	$\bar{2},91908$	
17,0	1,42	0,0744	$\bar{2},87157$	0,0335
17,0	3,36	0,0632	$\bar{2},80085$	0,0350

Moyenne : 0,034

$$A 17^\circ \text{ on a : } -\log_{10} \frac{C_a}{0,0830} = 0,034 C_s$$

Il est à remarquer que l'extrapolation des courbes obtenues permet de retrouver la solubilité de l'amide dans l'eau pure. J'ai vérifié cela, notamment,

d'une façon précise pour la butyramide n . L'extrapolation de la courbe donnant $\log_{10} C_a$ en fonction de C_s permet de trouver pour la solubilité dans l'eau pure à 15° , la valeur 1,87. J'ai mesuré directement 1,86. Pour la benzamide, les valeurs calculées et observées pour la solubilité dans l'eau pure à 17° ont été identiques : 0,0830.

V. Concentrations en amide C_a et en soude C_s qui donnent la vitesse de saponification maximum à une température donnée. — La réaction de saponification étant bimoléculaire, la vitesse de réaction est exprimée par :

$$\frac{dx}{dt} = kC_aC_s.$$

On est conduit à chercher le maximum de la fonction $y = C_a C_s$ sachant que :

$$-\log_{10} \frac{C_a}{a} = K_s C_s$$

(en posant $C_{a_{\max}} = a$).

On a :

$$y = -\frac{C_a}{K_s} \log_{10} \frac{C_a}{a} = -\frac{0,4343}{K_s} C_s \log_{10} \frac{C_a}{a}$$

$$\frac{dy}{dC_a} = -\frac{0,4343}{K_s} \log_{10} \frac{eC_a}{a},$$

$\frac{dy}{dC_a}$ s'annule pour $C_a = \frac{a}{e}$; y passe alors par un maximum égal à :

$$\frac{0,4343a}{K_s e}.$$

La fonction y est représentée, pour la benzamide, par la courbe ci-jointe, parfaitement conforme aux résultats expérimentaux.

On arrive à la conclusion générale, très simple, suivante : « La concentration en amide à employer pour avoir la vitesse de réaction la plus grande possible est la fraction $\frac{1}{e}$ (on prend environ le $\frac{1}{3}$) de la solubilité de cette amide dans l'eau pure. La concentration de la soude à utiliser est celle pour laquelle la précipitation de l'amide a lieu. »

DEUXIÈME PARTIE

MESURES EFFECTUÉES ET RÉSULTATS OBTENUS

* CHAPITRE PREMIER

EXEMPLE DE MESURE : CHALEUR DE SAPONIFICATION DE L'ACÉTAMIDE PAR LA SOUDE ⁽¹⁹⁾

J'ai eu à effectuer des mesures calorimétriques nombreuses et délicates et il m'est impossible de les décrire toutes.

Je vais, dans ce chapitre, donner à titre d'exemple, des précisions sur la mesure de la chaleur de saponification de l'acétamide par la soude.

Pour les autres amides, la méthode suivie étant analogue, je ne signalerai que des particularités. Toutes les mesures ont été effectuées à 17°.

1. Produits utilisés. — *a) Acétamide.* — J'ai utilisé des échantillons d'acétamide préparés par POULENC et par KAHLBAUM. Après dessiccation, ils contenaient 99 à 99,5 % de produit pur et de très faibles quantités d'acide acétique et d'acétate d'ammonium. J'ai purifié cette acétamide par une série de cristallisations rapides dans l'acétone et j'ai obtenu un produit neutre débarrassé de tout sel ammoniacal, sans odeur et contenant moins de 0,2 % d'impuretés.

Le point de fusion trouvé a été de 82°, en accord avec la valeur connue.

b) Soude. — J'ai réalisé des solutions de soude non carbonatées en faisant réagir de petits morceaux de sodium pur, fraîchement coupés, sur de l'eau privée de CO² par ébullition.

2. Réaction étudiée. — J'ai d'abord cherché à mesurer la chaleur dégagée par la réaction.



⁽¹⁹⁾ E. CALVET, *Comptes rendus*, **189** (1929), p. 530.

a) *Expérience thermochimique fondamentale.* — On introduit dans la cellule exactement 1/200 de mol.-gr. de soude en solution normale (soit environ 5 cm³) et un tube effilé contenant exactement 1/200 mol.-gr. d'acétamide sous forme de solution trinormale (soit environ 1,66 cm³). Ces quantités sont évaluées à 1 milligramme près par pesées. La figure 9 ci-jointe indique le dispositif adopté.

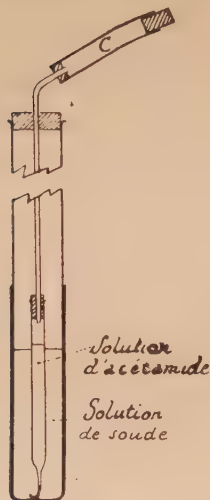


Fig. 9.

On laisse séjourner la cellule dans le calorimètre jusqu'à ce que le zéro expérimental reste fixe (environ 1 jour). A l'instant choisi pour le début de l'expérience calorimétrique, on brise la pointe du tube effilé et on agite en faisant passer des bulles d'air dans le liquide au moyen de la petite poire en caoutchouc C.

La courbe enregistrée photographiquement, ci-jointe, montre les diverses phases de l'expérience (fig. 10).

ab) Refroidissement dû à la dilution de la solution de soude et début de la réaction de saponification,

c) Début de la compensation par effet Peltier. On envoie un courant de 2,771 milliampères dans les 42 couples.

d, e, f, g) Modifications apportées au courant i de compensation envoyé dans la pile de 42 couples :

en d, $i = 2,533$ milliampères

en e, $i = 2,215$ »

en f, $i = 1,896$ »

en g, $i = 1,581$ »

α, β, γ , instants pour lesquels le taux d'amide saponifiée a été déterminé.

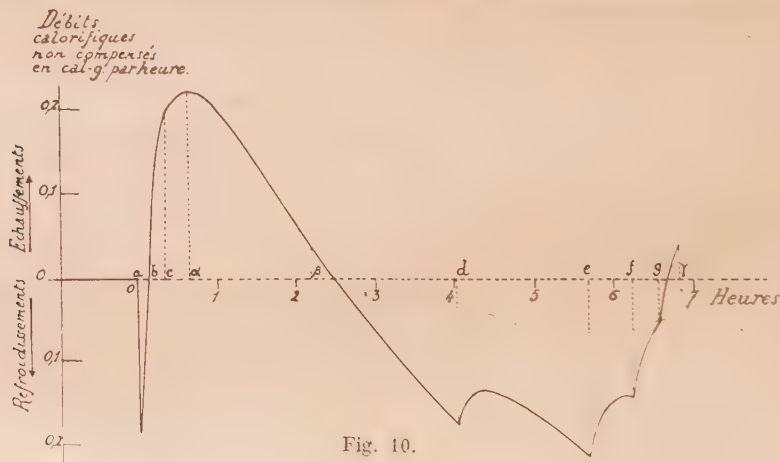


Fig. 10.

Chaleur compensée. — La quantité de chaleur compensée q dans le temps t pendant lequel le courant i a passé dans les 42 couples, est donnée par la relation :

$$q = 0,4981i \left(1 - \frac{i}{88} \right) t.$$

Partie de la courbe étudiée	Durée t du courant de compensation (en heures)	Intensité i du courant de compensation (en milliampères)	Valeur de q (cal-g)
ad	3,457	2,771	4,620
de	1,633	2,533	2,0015
ef	0,535	2,215	0,5755
fg	0,308	1,896	0,285
g^h	0,240	1,581	0,187
Total de la chaleur compensée ...			7,669 cal-g.

1^{re} DÉTERMINATION : entre les instants $\alpha = 0,65$ heure et $\gamma = 6,82$ heure,

La quantité de <i>chaleur compensée</i> est.....	7,669 cal-gr.
La <i>correction d'aire</i> est	— 0,294 „
La <i>correction de capacité calorifique</i> est	— 0,060 „
Total.....	7,315 cal-gr.

Le *taux de saponification* τ aux instants α et γ a été calculé par la relation :

$$(1) \quad \frac{\tau}{100 - \tau} = Akt,$$

A est la concentration initiale en amide et soude, égale à 0,756 n ; k est la constante de vitesse de saponification, égale à 0,0690 à 16°96 (température de l'expérience). Cette constante de vitesse a été très soigneusement déterminée par une série de dosages effectués après des durées de saponification voisines de α et de γ (*); t est la durée en *heures* de la saponification.

Taux de saponification à l'instant α : 3,29 %

» » » » » γ 26,33 %

Quantité d'amide saponifiée entre les instants α et γ :

$$\frac{26,33 - 3,29}{100} \times \frac{1}{200} = 0,001152 \text{ mol.-gr.}$$

Pour une mol.-gr., la chaleur dégagée Q serait : $Q = \frac{7,315}{0,001152} = 6.349 \text{ cal.-gr.}$

(*) J'ai mesuré, entre les instants 0,6 heure et 48 heures à partir du début de la saponification, les taux d'amide saponifiée τ ,

Voici quelques résultats expérimentaux obtenus à 17°.

Durée t de la saponification en heures	Taux d'amide saponifiée τ %	k déduit de $\frac{\tau}{100 - \tau} = 0,756 kt$
3,02 heures	13,65	0,0693
4,11 »	17,73	0,0692
7,43 »	27,99	0,0693

Les valeurs trouvées pour k dans les différentes mesures ne présentaient entre elles que des écarts inférieurs à 0,5 %. La valeur moyenne est : $k_{17^\circ} = 0,0692$ à 0,3 % près environ.

2^e DÉTERMINATION. — Un calcul analogue effectué entre les instants β et γ donne :

Chaleur compensée.....	6,646 calories
Correction d'aire.....	— 0,512 »
Correction de capacité calorifique.....	0,000 »
Chaleur dégagée.....	5,134 calories

Taux de saponification à l'instant β : 10,18 %.

Quantité d'amide saponifiée entre les instants β et γ :

$$\frac{16,15}{100} \times \frac{1}{200} = 0,000807 \text{ mol.-g.}$$

Chaleur dégagée par mol.-gr. :

$$Q = \frac{5,134}{0,000807} = 6356 \text{ cal.-gr.}$$

Valeur moyenne de Q : 6.352 cal.-gr. (Les deux valeurs trouvées ne diffèrent entre elles que de 1/1.000).

J'ai effectué quatre séries de mesures avec deux calorimètres différents.

J'ai trouvé :

Avec le premier calorimètre utilisé :	$\left\{ \begin{array}{l} 6\,350 \text{ cal.-gr.} \\ 6\,400 \text{ } \end{array} \right\}$	moyenne 6 375 cal.-gr.
Avec le 2 ^e calorimètre utilisé :	$\left\{ \begin{array}{l} 6\,352 \text{ } \\ 6\,360 \text{ } \end{array} \right\}$	moyenne 6 356 »

Les deux dernières déterminations étaient particulièrement soignées.

J'adopterai pour Q la valeur 6,36.10³ cal.-gr. qui ne diffère de la valeur extrême trouvée que de 1/150. — J'attribue à ce résultat une précision de 0,5 %.

b) *Chaleur de dilution des corps réagissants.* — Je vais prendre comme exemple la mesure effectuée entre les instants β et γ , pendant lesquels $a_2 - a_1 = 0,000807$ mol.-gr. d'acétamide a été saponifiée.

Pour réaliser le liquide σ on mélange A — ($a_2 - a_1$) mol.-gr. d'acétamide et de soude ; soit $100 - 16,15 = 83,85$ % des quantités initiales et on attend un temps t_3 suffisant pour que a_1 mol.-gr. soit saponifiée. a_1 est égal à 10,18 % de la quantité initiale et $t_3 = 2,65$ heures d'après la relation (I) précédente. A l'instant t_3 , on brise simultanément, dans la cellule, les pointes de deux tubes effilés contenant, l'un l'acétamide et l'autre la soude et on enregistre les déviations galvanométriques (fig. 11). On déduit de l'étude de cette courbe la chaleur dégagée par la dilution.

L'effet thermique obtenu est très petit et se trouve à la limite d'emploi de l'appareil calorimétrique (environ 2/100 de cal.-gr.). J'ai pu évaluer ainsi Q_1 à + 25 cal.-gr. environ (à 1/5 près).

Pour de telles mesures l'emploi du calorimètre en « balistique » est suffisant

c) *Chaleur de dilution des corps formés* (fig. 12). — On réalise le liquide σ

de la même façon et, à l'instant t_3 on dissout $a_2 - a_1 = 0,000807$ mol.-gr. d'acétate de soude cristallisé $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (*) et on dilue la quantité équivalente d'ammoniaque simultanément (ces corps se trouvaient préalablement dans des tubes effilés placés dans la cellule).



Fig. 11.

J'ai calculé la concentration de l'ammoniaque à adopter pour que la quantité d'eau introduite dans le liquide σ soit la même que celle qui a été mise en jeu dans la première expérience de dilution (on trouve $\theta_4 = 0,8037 n$).

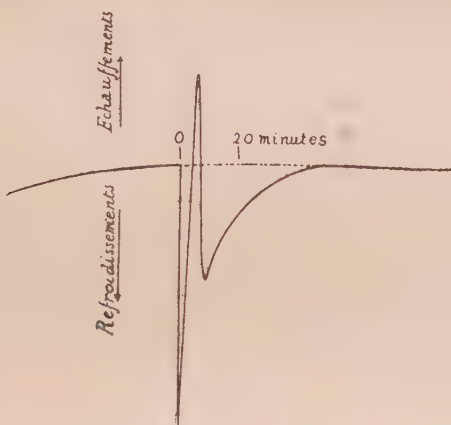


Fig. 12.

L'effet thermique étant négatif et de grandeur importante a dû être compensé par *effet Joule*. Les résultats obtenus ont été très concordants :

$$\text{Valeurs de } Q_2 \left\{ \begin{array}{l} -4872 \\ -4869. \end{array} \right.$$

(*) J'ai vérifié la composition de l'acétate de soude cristallisé, au point de vue de l'eau de cristallisation, en absorbant celle-ci par de l'anhydride phosphorique, dans le vide. Au bout d'une semaine, le poids de l'acétate de soude restait fixe et la perte d'eau correspondait bien à 3 molécules d'acétate de soude (à $\frac{1}{2,000}$ près).

Valeur moyenne des mesures : $Q_2 = 4,87 \cdot 10^3$ cal.-gr. Les mesures calorimétriques ont été faites avec une précision de l'ordre de 2 à 3 millièmes. En admettant une erreur de 2/1.000 sur le dosage et la pesée de l'acétate de soude, on peut conclure que le résultat précédent est donné avec une précision de 0,5 %.

d) Valeur de x_1 .

$$\text{De} \quad Q = -Q_1 + X_1 + Q_2, \quad \text{soit} \quad 6360 = 25 + X_1 - 4870,$$

on déduit :

$$X_1 = 11,20 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr.}$$

Ce nombre étant la somme de quantités positives évaluées à 0,5 % (l'erreur sur Q_1 étant négligeable vis-à-vis de celles sur Q et Q_2), est lui-même évalué à 0,5 %.

3. — 2^e Réaction étudiée.



a) Détermination de X_2 . — Pour passer de la précédente réaction à celle-ci il suffit de réaliser les dilutions, à 200 H^2O , des corps réagissants et formés. Soient :

a , la chaleur de dilution moléculaire de l'acétamide pour passer d'une solution trinormale à une solution contenant 1 mol.-gr. d'acétamide pour 200 H^2O (concentration 0,277 n).

s , la chaleur de dilution moléculaire de la soude pour passer d'une solution normale à une solution contenant 1 mol.-gr. de soude pour 200 H^2O .

a' la chaleur de dissolution moléculaire de l'acétate de soude cristallisé pour passer à l'état de solution contenant 1 mol.-gr. d'acétate de soude anhydre pour 200 H^2O .

s' la chaleur de dilution moléculaire de NH^3 pour passer de l'état de solution 0,8037 n à l'état de solution contenant 1 mol.-gr. de NH^3 pour 200 H^2O .

On a :

$$X_2 = -a - s + X_1 + a' + s'.$$

b) Mesure de a , s , s' .

La mesure des chaleurs de dilution a , s , s' , a été faite sans compensation, en utilisant le microcalorimètre en « balistique ». Le maximum d'élongation du spot du galvanomètre (atteint au bout de 3 minutes environ) était comparé à celui qu'on obtient quand on envoie dans le calorimètre, par effet Joule, une quantité de chaleur connue, pendant une minute.

Voici les résultats trouvés :

Chaleur de dilution de l'acétamide

$$\text{valeurs de } a \left\{ \begin{array}{l} 41 \text{ cal.-gr.} \\ 45 \quad \text{»} \\ 40 \quad \text{»} \\ 42 \quad \text{»} \end{array} \right.$$

valeur moyenne $a = + 42$ cal.-gr. à 5 % près.

Chaleur de dilution de la soude

$$\text{valeurs de } s \left\{ \begin{array}{l} - 103 \text{ cal.-gr.} \\ - 98 \quad \text{»} \\ - 107 \quad \text{»} \\ - 105 \quad \text{»} \end{array} \right.$$

valeur moyenne $s = - 105$ cal.-gr. à 5 % près.

Ce résultat est en accord avec les données de RICHARDS et ROWE ⁽²⁰⁾.

Chaleur de dilution de NH³

$$\text{valeurs de } s' \left\{ \begin{array}{l} + 12 \text{ cal.-gr.} \\ + 13 \quad \text{»} \\ + 11 \quad \text{»} \end{array} \right.$$

valeur moyenne $s' = + 12$ cal.-gr. à 10 % près.

Cette quantité est très faible. Sa mesure représente la limite d'emploi du calorimètre.

c) Mesure de la chaleur de dissolution a' de CH³COONa, 3H²O.

Cette mesure a été effectuée en dissolvant 1/1.000 mol.-gr. d'acétate de soude cristallisé dans 3 gr. 54 d'eau. Le phénomène thermique est relativement important, négatif, et il a fallu le compenser par effet Joule. Les résultats trouvés, pour a' , sont les suivants :

$$\begin{array}{l} 4739 \text{ cal.-gr.} \\ 4710 \quad \text{»} \\ 4715 \quad \text{»} \end{array}$$

Leur valeur moyenne est $a' = - 4,72 \cdot 10^3$ cal.-gr.

Comme pour la précédente mesure de Q_3 on peut attribuer à ce résultat une précision de 0,5 %.

d) Valeur de X₂. — On déduit :

$$X_2 = - 42 + 105 + 11 \cdot 200 + 12 - 4720 = 6555 \text{ cal.-gr.}$$

⁽²⁰⁾ RICHARDS AND ROWE, *J. Am. Soc.*, **43** (1921), p. 770. The Heats of dilutions and the specific heats of dilute solutions of nitric acids of hydroxides, chlorides and nitrates of Li, Na, K and Cs et RICHARDS, MAIR and HALL, *J. Am. Soc.*, **51** (1929), p. 712. The Heat of dilution of NaOH, CH³COOH, CH³COONa and their bearing on heat capacities and heat of neutralization.

soit :

$$X_2 = 6,55 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr.}$$

Ce nombre a été calculé avec des valeurs susceptibles d'être erronées d'environ 0,5/100. Comme la somme des valeurs absolues des nombres qui ont servi à calculer X_2 est 16.000 calories, la limite de l'erreur absolue est 80 cal.-gr., soit une *erreur relative* de 1,2 %.

4. — 3^e Réaction étudiée.



Pour déduire X_3 de la valeur de X_2 précédente, il faut connaître :

la chaleur de dissolution de l'acétamide,

la chaleur de dissolution de la soude,

la chaleur de dissolution de l'acétate de soude cristallisé (déjà mesurée),

la chaleur de dissolution de l'ammoniac gazeux.

a) *Chaleur de dissolution de l'acétamide.* — Elle est négative et j'ai compensé par effet Joule.

La moyenne des valeurs trouvées :

$$\left. \begin{array}{l} - 2095 \text{ cal.-gr.} \\ - 2040 \quad \text{»} \\ - 2010 \quad \text{»} \end{array} \right\} \text{ est } - 2,05 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr. (à 2 \% près).}$$

b) *Chaleur de dissolution de la soude.* — J'ai utilisé les mesures de BERTHELOT et de de FORCRAND.

D'après BERTHELOT⁽²¹⁾, elle serait égale à 9.780 cal.-gr. à 10° 5 et d'après DE FORCRAND⁽²²⁾ elle serait égale à 10305 cal.-gr. à 21° 5; en interpolant on trouve à 17° + 10.090 cal.-gr.

c) *Chaleur de dissolution de NH^3 gazeux.* — J'ai tiré cette valeur des données de VREVSKY et ZAVARICKY⁽²³⁾ qui ont mesuré ces chaleurs de dissolution à 3° et à 19° 9. Pour former une solution 0,8037 normale elle serait, d'après ces auteurs (par interpolation à 17°) + 8.360 cal.-gr. et, en y ajoutant la chaleur de dilution à 200 H^2O : + 8.370 cal.-gr.

d) En utilisant ces diverses données on trouve pour X_3 la valeur :

$$X_3 = - 2050 + 10090 + 6550 + 4720 - 8370 = 10940 \text{ cal.-gr.}$$

Soit :

$$X_3 = 10,9 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr.}$$

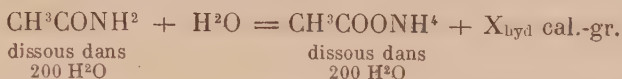
⁽²¹⁾ BERTHELOT A., [5] 4 (1875), p. 521.

⁽²²⁾ DE FORCRAND, *Comptes rendus*, 133 (1901), p. 223.

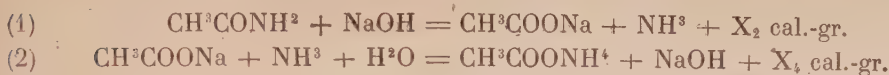
⁽²³⁾ VREVSKY et ZAVARICKY, *J. Soc. Chim. russe*, 54 (1923), p. 355.

En attribuant aux mesures de BERTHELOT et de FORCRAND, ainsi qu'à celles de VREVSKY et ZAVARICKY, une précision de 1 %, la somme des erreurs absolues pourrait atteindre $0,3 \cdot 10^3$ cal.-gr. et le résultat précédent serait évalué à 3 % près.

5. — 4^e Réaction étudiée. — J'ai cherché à évaluer la *chaleur d'hydrolyse* de l'acétamide.



Cette réaction peut être considérée comme résultant des deux réactions :



tous ces corps étant dissous séparément dans 200 H²O.

On a :

$$X_{\text{hyd}} = X_2 + X_4.$$

a) *Evaluation de X₄*. — Soit q la chaleur dégagée par le mélange à molécules égales d'une solution d'acétate de sodium avec une solution de NH³. Ce même mélange peut être obtenu avec une solution de CH³COONH⁴ et une solution de NaOH (tous ces corps étant primitivement dissous à raison de une molécule pour 200 H²O). Soit alors q' la chaleur dégagée.

J'ai mesuré q et q' . On en déduit :

$$X_4 = q - q'.$$

J'ai trouvé pour q une valeur très faible $q = + 33$ cal.-gr. (à 10 % près). La valeur de q' , au contraire, est notable.

J'ai trouvé pour q' les valeurs :

$$\begin{array}{r} + 1279 \text{ cal.-gr.} \\ + 1249 \quad \text{»} \\ + 1265 \quad \text{»} \end{array}$$

$$\text{valeur moyenne : } + 1264 \text{ cal.-gr.}$$

Cette mesure a été faite en compensant la chaleur dégagée par l'effet Peltier. La précision est de 1 à 1,5 %.

On déduit :

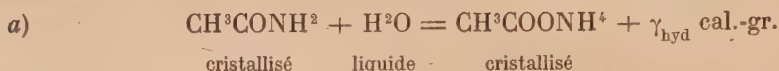
$$X_4 = - 1,23 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr. (à 5 % près).}$$

b) *Valeur de X_{hyd}*.

$$X_{\text{hyd}} = 6550 - 1230 = 5,3 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr.}$$

La somme des erreurs absolues possibles, introduites dans ce calcul, est $80 + 18 = 98$ cal.-gr. Ce qui représente une erreur relative limite de : $\frac{98}{5.300}$ c'est-à-dire 2 %.

6. Réaction entre corps solides. — On peut déduire du résultat précédent la chaleur d'hydrolyse de l'acétamide en considérant tous les corps à l'état solide.



On a :

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{hyd}} &= \text{chaleur de dissolution de } \text{CH}^3\text{CONH}^2 + X_{\text{hyd}} \\ &\quad - \text{chaleur de dissolution de } \text{CH}^3\text{COONH}^4. \end{aligned}$$

La chaleur de dissolution de $\text{CH}^3\text{COONH}^4$ a été déterminée par BERTHELOT ⁽²⁴⁾. Elle est de 250 cal.-gr.

$$\gamma_{\text{hyd}} = -2050 + 5300 - 250 = +3,0 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr.}$$

b) On en déduit :



Cette dernière valeur concorde assez bien avec celle que BERTHELOT a donnée dans le t. I de sa *Thermochimie*, p. 681 ($1,4 \cdot 10^3$ cal.-gr.)

Il est à noter que la méthode habituelle d'évaluation des thermicités en Chimie organique, basée sur les chaleurs de combustion, fournit des résultats très différents pour l'hydrolyse de l'acétamide suivant qu'on prend pour chaleur de combustion de ce corps la valeur indiquée par BERTHELOT et FOGH ⁽²⁵⁾, soit $288 \cdot 10^3$ cal.-gr. ou celle proposée par STOHMANN ⁽²⁶⁾ qui n'est que $282,7 \cdot 10^3$ cal.-gr. L'écart entre ces deux nombres est plus grand que la quantité à mesurer.

Coefficient de température de la constante de vitesse de saponification de l'acétamide. — J'ai mesuré la constante de vitesse de saponification de l'acétamide à 0° : k_0 , en vue d'évaluer le coefficient de température entre 0 et 17°. Soit c le coefficient de température défini par :

$$c = \frac{k_{t+10}}{k_t}.$$

On a :

$$\frac{\log \frac{k_{17}}{k_0}}{17} = \frac{\log c}{10}.$$

⁽²⁴⁾ BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, p. 231. $\text{CH}^3\text{COONH}^4 + \text{eau}$ à 24° + $0,25 \cdot 10^3$ cal.-gr.

⁽²⁵⁾ BERTHELOT et FOGH, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e Série, 4 (1890), p. 229.

⁽²⁶⁾ STOHMANN, *J. f. prakt. Chem.*, 52 (1895), p. 60.

J'ai trouvé :

$$k_0 = 0,0139 ; \quad k_{17} = 0,0692.$$

On déduit :

$$c = 2,57.$$

PESKOFF et CROCKER avaient mesuré ce coefficient entre 18 et 25° et avaient trouvé : $c = 2,55$.

CHAPITRE II

RECHERCHES SUR LA THERMICITÉ DE LA RÉACTION DE SAPONIFICATION DES AMIDES DANS LA SÉRIE NORMALE

Dans les chapitres précédents j'ai exposé la technique suivie pour effectuer les mesures thermochimiques et cinétiques relatives à la saponification des amides.

Je vais maintenant donner les résultats importants que j'ai obtenus en ce qui concerne les dix amides étudiées dans ce travail.

A. — FORMAMIDE

a) *Obtention de formamide pure.* — Parmi toutes les amides que j'ai eu à purifier, c'est la formamide qui m'a fait éprouver le maximum de difficultés ; cela est dû, en particulier, à l'extrême solubilité de ce corps.

J'ai utilisé de la formamide provenant de POULENC, de KAHLBAUM et de SCHUCHARDT : tous ces échantillons contenaient de 2 à 5 % d'impuretés (acide formique, formiate d'ammonium, eau). Par exemple, un des meilleurs de ces produits donnait à l'analyse :

Formamide pure.....	97,6 %
Acide formique.....	0,45 %
Formiate d' NH_4	1,05 %
Eau.....	0,90 %

J'ai d'abord employé, pour purifier ce produit, comme le faisait BRANN ⁽²⁷⁾, la distillation fractionnée sous une pression de l'ordre de 1 millimètre de mercure. Mais cette méthode exigeait une quantité assez importante de produit et le fractionnement, long et pénible, ne m'a pas donné d'aussi bons résultats que la méthode suivante de cristallisation fractionnée que j'ai adoptée.

Il s'agit de faire le *minimum de fractionnements* et d'opérer à l'*abri de l'humidité de l'air*, le corps étant très hygroscopique.

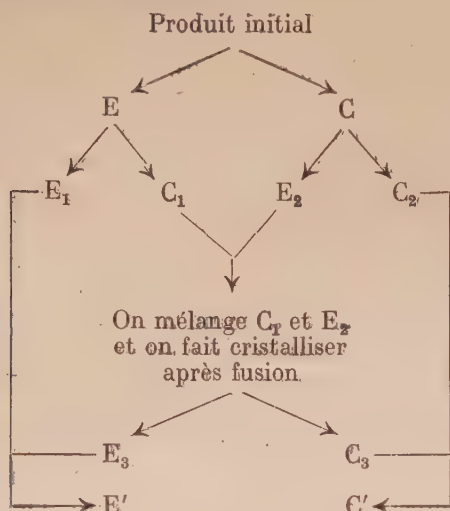
Supposons qu'on ait fait cristalliser une partie (la moitié, par exemple) du produit initial I en agitant énergiquement de façon à rendre la température bien homogène. On obtiendra une eau-mère E et des cristaux C que l'on pourra séparer. On va tâcher d'enrichir C en produit pur aux dépens de E, *tout en gardant la moitié du produit initial*, sous forme de produit purifié.

⁽²⁷⁾ BRANN, *J. Am. Chem. Soc.*, **40** (1918), p. 793.

Pour cela, on adopte le système de cristallisations successives suivant, figuré par un schéma, dans lequel :

C_1, C_2, C_3 désignent des cristaux ;

E_1, E_2, E_3 désignent des eaux-mères.



On obtient un produit C' plus riche en produit pur que C . On recommence avec E' et C' , comme on l'a fait avec E et C , et ainsi de suite.

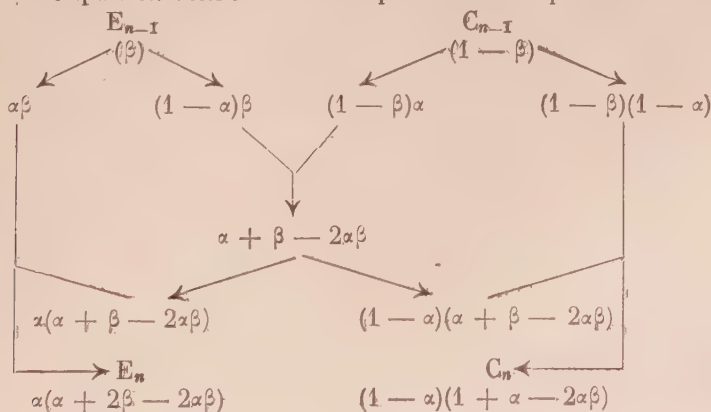
Au bout de quelques opérations, on ne gagne plus rien à continuer ; on obtient un produit C_n de richesse maximum en produit pur (*).

(*) On peut expliquer cela de la façon suivante : Supposons :

1° qu'à chaque cristallisation on divise le produit par moitié entre les cristaux et l'eau-mère ;

2° que la même fraction α des impuretés reste dans l'eau-mère à chaque cristallisation.

On peut déterminer, avec ces hypothèses, quelle doit être la teneur en impuretés du produit C_n de richesse maximum. En effet, supposons que E_{n-1} contienne la fraction β d'impuretés et C_{n-1} la fraction $1-\beta$ d'impuretés. Voici comment se répartissent ces impuretés :



Il sera inutile de continuer lorsque C_n et C_{n-1} contiendront la même fraction d'impuretés, c'est-

Appareil employé. — J'ai construit un appareil permettant de réaliser la méthode précédente d'une façon simple et d'opérer à l'abri de l'humidité de l'air (fig. 13).

Description. — Trois ballons, dont les centres sont disposés dans un plan horizontal, sont reliés entre eux par des tubulures munies de robinets R_1 , R_2 , R_3 . Les extrémités de ces tubulures sont entourées de petites passoires en verre destinées à arrêter les cristaux. On peut faire le vide, dans chaque ballon, par les tubes à robinets T_1 , T_2 , T_3 .

Fonctionnement. — On met le produit initial dans la boule 1. On fait cristalliser et, en faisant le vide par T_2 , on aspire l'eau-mère qui passe dans la boule 2. On essore les cristaux par un courant d'air sec pénétrant par T_1 . On fait ensuite cristalliser cette eau-mère et on envoie la nouvelle eau-mère dans la boule 3.

Après fusion et nouvelle recristallisation du produit resté dans la boule 1, on envoie l'eau-mère formée dans la boule 2 où elle se mélange avec des cristaux. Après fusion, on fait recristalliser le contenu de 2 et on envoie l'eau-mère formée en 3 et les cristaux fondus en 1. Le produit pur reste toujours dans la boule 1.

Résultats. — Le point de fusion du produit initial était $0^{\circ}85$. Après 4 cycles de cristallisations il s'est fixé à $1^{\circ}55$. On a alors éliminé l'eau-mère et on a recommencé avec la substance cristallisée restante. On a finalement atteint le point de fusion $2^{\circ}30$. L'analyse ne montrait plus trace d'acide et de sel ammoniacal. On avait une substance contenant moins de 0,2 % d'impuretés (de l'eau probablement).

Ce point de fusion $2^{\circ}30$ est en accord avec celui qu'a obtenu BRANN par distillation fractionnée ($2^{\circ}25$), mais il est cependant un peu inférieur à celui qu'a atteint récemment FREEMAN SMITH par cristallisation fractionnée : $2^{\circ}55$ ⁽²⁸⁾.

b) Constante de vitesse de saponification de la formamide. — La saponification de la formamide est beaucoup plus rapide que celle de l'acétamide. Aussi, j'ai pu partir directement de solutions diluées en formamide et en soude, et éviter les mesures de chaleur de dilution.

Au temps zéro, je mélangeais 50 cm³ d'une solution 0,277 normale de formamide avec 50 cm³ d'une solution 0,277 normale de soude (solutions contenant

à-dire quand $1 - \beta = (1 - \alpha)(1 + \alpha - 2\alpha\beta)$, ou :

$$\beta = \frac{\alpha^2}{2\alpha^2 - 2\alpha + 1}.$$

Exemple : Soit un produit dont la teneur en substance pure est 95 %. Pour $\alpha = 0,8$, on trouve $\beta = 0,94$. La teneur en impuretés de C_n ne sera plus que $0,06 \times \frac{5}{100} = \frac{0,3}{100}$.

Si l'on recommence la même série de cristallisations avec C_n comme produit initial, on obtient finalement le quart de la substance primitive avec seulement $\frac{0,3}{100} \times 0,06 = \frac{1,8}{10.000}$ d'impuretés,

⁽²⁸⁾ FREEMAN SMITH, *J. Chem. Soc.*, (1931), p. 3257. « The purification and some physical constants of formamide. »

1 molécule de chacun de ces corps pour 200 H²O). Dans ces conditions, à 17°, la moitié de l'amide est saponifiée au bout de 1,62 heure.

J'ai étudié cette réaction entre les taux de saponification τ compris entre 10 et 80 % et j'ai vérifié à moins de 1/200 près l'équation :

$$\frac{\tau}{A \cdot t(100 - \tau)} = k.$$

dans laquelle la concentration $A = 0,1385$ et t est la durée de saponification en heures.

On trouve :

$$k = 4,45 \text{ à } 17^{\circ}0 \text{ (à } 1/200 \text{ près).}$$

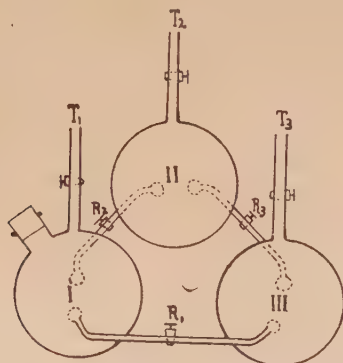


Fig. 13. — Appareil pour la purification de la formamide par cristallisation fractionnée.

c) Chaleur dégagée par la réaction.



J'ai réalisé directement cette réaction dans le calorimètre et j'ai évalué la chaleur dégagée en la compensant par effet Peltier. Etant parti de solutions diluées, les corrections relatives aux chaleurs de dilution des corps réagissants et formés sont négligeables et l'expérience thermochimique fondamentale donne X₂.

J'ai trouvé les valeurs suivantes pour X₂ :

6 735 cal.-gr.

6 710 »

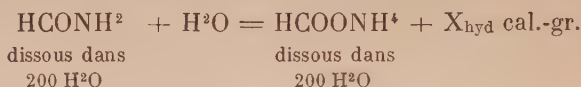
6 745 »

Valeur moyenne X₂ = 6,73 10³ cal.-gr.

Dans ces mesures, 95 % environ de la chaleur dégagée étaient compensés

par l'effet Peltier. La valeur $X_2 = 6,73 \cdot 10^3$ cal.-gr. est obtenue avec une approximation de 0,5 % environ.

d) *Chaleur dégagée par la réaction théorique.*



Comme pour l'acétamide, j'ai d'abord mesuré la quantité de chaleur X_4 dégagée par la réaction théorique :



X_4 est la différence entre la chaleur q , dégagée par le mélange des solutions de formiate de soude et d'ammoniaque et la chaleur q' , dégagée par le mélange des solutions de formiate d'ammonium et de soude.

J'ai trouvé :

$$q = 15 \text{ cal.-gr. à } 10 \% \text{ près ; } \quad q' = 1450 \text{ cal.-gr. à } 2 \% \text{ près :}$$

$$X_4 = q - q' = -1435 \text{ cal.-gr.}$$

On en déduit :

$$X_{\text{hyd}} = X_2 + X_4 = 5,3 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr.}$$

La valeur de X_2 étant connue à 0,5 % près et celle de X_4 à 2 % près, on trouve pour X_{hyd} une approximation de 1,3 %.

B. — ACÉTAMIDE

Cette amide a été étudiée dans le précédent chapitre. Je ne ferai que rappeler les principaux résultats obtenus :

$$k_{17^\circ} = 0,0692, \quad k_0 = 0,0139, \quad c = 2,57,$$

$$X_2 = 6,55 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr. à } 0,5 \% \text{ près,}$$

$$X_{\text{hyd}} = 5,3 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr. à } 1,3 \% \text{ près.}$$

C. — PROPIONAMIDE

a) *Produit utilisé.* — J'ai utilisé de la propionamide provenant de POULENC et de KAHLBAUM. J'ai purifié ces produits en les faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau. J'ai obtenu un corps d'une grande pureté dans lequel je n'ai pu déceler aucune trace d'acide ou de sel ammoniacal libres. Par dosage, j'ai retrouvé, à 1/1.000 près, la quantité théorique d'azote. Le point de fusion était $78^\circ 8$, en accord avec la valeur connue 79° .

b) *Mesure de la constante de vitesse de saponification k .* — J'ai mesuré la constante de vitesse k à $17^\circ 0$, en partant d'une solution 1,50 normale d'amide et d'une solution 1,00 normale de soude, et en mélangeant des quantités équi-

moléculaires de chacun de ces corps. La concentration commune était alors $A = 0,600$ n.

Pour des taux de saponification compris entre 5 et 25 %, j'ai trouvé :

$$k_{17^{\circ}} = 0,0669.$$

c) *Mesure de la chaleur de saponification.* — Cette mesure n'a présenté aucune difficulté particulière et est analogue à celle de l'acétamide. Le tableau I donne les résultats des différentes mesures.

La valeur trouvée pour Q dans l'expérience thermochimique fondamentale est la moyenne de trois mesures :

$$Q = \begin{cases} 6420 \\ 6445 \\ 6400. \end{cases}$$

Valeur moyenne : $Q = 6420$ cal.-gr.

La valeur $X_1 = 6,48 \cdot 10^3$ cal.-gr., ainsi que la valeur $X_2 = 6,62 \cdot 10^3$ cal.-gr., sont obtenues avec une approximation d'environ 0,6 %.

La chaleur d'hydrolyse X_{hyd} = $5,23 \cdot 10^3$ cal.-gr. est à 1,3 % près.

D. — BUTYRAMIDE n

a) *Produit utilisé.* — J'ai employé de la butyramide n préparée par KAHLBAUM, ou par moi-même, à partir du chlorure de butyryle et de l'ammoniaque. L'amide formée peut être aisément séparée du chlorure d'ammonium par une série de cristallisations dans l'eau. On peut rendre cette opération plus rapide et plus complète en procédant à un relargage par le chlorure de sodium, le sulfate de sodium et même la soude (à condition d'opérer rapidement pour éviter la saponification).

J'ai finalement obtenu un produit qui contenait moins de 2/1.000 d'impuretés.

Le point de fusion que j'ai trouvé est 115° (valeur connue 116°).

b) *Mesure de la constante de vitesse de saponification.* — J'ai mélangé des quantités équimoléculaires de butyramide de concentration 1,50 normale et de soude de concentration 3,00 normale (concentration après mélange $A = 1,00$ normale). Pour des taux de saponification compris entre 5 et 25 %, j'ai trouvé :

$$k_{17^{\circ}} = 0,0237.$$

J'ai effectué aussi des mesures à zéro degré et j'ai trouvé :

$$k_0 = 0,00422.$$

On en déduit la valeur $c = 2,76$ pour le coefficient de température moyen correspondant à un intervalle de température de 10° , entre 0 et 17° .

c) *Mesure de la chaleur de saponification.* — Ayant opéré avec des solutions

concentrées, les corrections relatives aux chaleurs de dilution sont assez importantes. (Voir le détail des résultats dans le tableau I).

La détermination de Q a été l'objet de 3 mesures. Une première, un peu grossière, avait donné la valeur 6.240 cal.-gr. Les deux autres, beaucoup plus soignées, ont donné 6.115 et 6.127 cal.-gr. J'ai adopté la valeur $Q = 6,12 \cdot 10^3$ cal.-gr. et j'attribue à ce résultat une approximation de 0,5 %.

Les corrections Q_1 et Q_2 sont évaluées à 5 % près, ainsi que les chaleurs de dilution a, s, a', s' . On déduit :

$$\begin{aligned} X_1 &= 5,73 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr.} && \text{à 1 \% près.} \\ X_2 &= 5,84 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr.} && \text{à 1,3 \% près.} \\ X_{\text{hyd}} &= 4,52 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr.} && \text{à 1,5 \% près.} \end{aligned}$$

E. — VALÉRAMIDE n

a) *Produit utilisé.* — J'ai utilisé de la valéramide fabriquée par SCHUCHARDT et je l'ai purifiée par cristallisations dans l'eau.

Le point de fusion trouvé a été 106° , en accord avec la valeur connue.

b) *Mesure de la constante de vitesse de saponification.* — La valéramide est beaucoup moins soluble dans l'eau que la butyramide. A la température ordinaire, on ne peut en faire que des solutions environ 0,8 normales. Aussi, afin d'avoir une vitesse de saponification suffisante pour produire un débit de chaleur mesurable, j'ai été conduit à employer des solutions de soude concentrées.

J'ai mélangé des quantités équimoléculaires de valéramide n de concentration 0,75 normale et de soude de concentration 2,584 normale (concentration commune après mélange $A = 0,5743$ normale), et j'ai suivi la saponification pendant 60 heures, temps au bout duquel le taux de saponification était de 47 %.

J'ai fait, pour cette amide, 4 séries de mesures à des températures comprises entre 17 et 18° . Après correction de température (j'ai adopté le coefficient de température 2,8) j'ai trouvé les valeurs suivantes de k ramenées à $17^\circ 00$:

$$k_{17^\circ} = \left\{ \begin{array}{l} 0,02385 \\ 0,0239 \\ 0,0240 \\ 0,02385 \end{array} \right\} = (\text{valeur moyenne}) 0,0239.$$

On retrouve, à moins de 1 % près, la même constante de vitesse de saponification que celle de la valéramide.

c) *Chaleur de saponification.* — J'ai enregistré pendant 48 heures le débit de chaleur produit par la réaction de saponification en le compensant par effet Peltier. En 40 heures, la quantité d'amide saponifiée dans la cellule était 1,314/1.000 mol.-gr. et la chaleur dégagée était 7,712 cal.-gr. On déduit par mol.-gr. d'amide saponifiée $Q = 5.870$ cal.-gr.

J'ai trouvé pour les valeurs de Q :

$$Q = \begin{cases} 5800 \text{ cal.-gr. (expérience d'essai assez grossière)} \\ 5868 \quad \gg \\ 5875 \quad \gg \end{cases}$$

J'ai pris :

$$Q = 5,87 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr. à } 0,5 \% \text{ près.}$$

Les principaux résultats obtenus sont les suivants (voir le détail des résultats dans le tableau I) :

$$\begin{aligned} X_1 &= 5,39 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr. à } 1 \% \text{ près.} \\ X_2 &= 5,65 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr. à } 1,5 \% \text{ près.} \\ X_{\text{hyd}} &= 4,35 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr. à } 2 \% \text{ près.} \end{aligned}$$

F. — CAPRONAMIDE n

a) *Produit utilisé.* — J'ai fabriqué la capronamide en partant de l'acide caproïque. Celui-ci a d'abord été transformé en chlorure de caproyle par action du PCl_3 , puis on a fait couler, goutte à goutte, le chlorure de caproyle dans une solution d'ammoniaque $10\ n$ refroidie dans la glace, en agitant constamment. L'amide, peu soluble, précipite. On la purifie par cristallisations dans l'eau et l'alcool.

J'ai obtenu un produit ne renfermant aucune trace d'acide ni de sel ammoniacal et dans lequel j'ai retrouvé la teneur théorique en azote à $2/1.000$ près. Le point de fusion obtenu : 100° est en accord avec la valeur connue : 100° .

b) *Constante de vitesse de saponification.* — La capronamide est très peu soluble dans l'eau à la température ordinaire. J'ai employé des solutions $0,0272$ normales. Aussi, pour avoir une vitesse de réaction suffisante, j'ai opéré avec un excès de soude. J'employais, dans chaque expérience, 200 cm^3 d'amide $0,0272$ normale et 50 cm^3 de soude $2,584$ normale. Après mélange, les concentrations en amide et soude étaient respectivement :

$$C_a = 0,02177$$

$$C_s = 0,5168.$$

La constante de vitesse k était donnée par la formule :

$$k = \frac{1}{t} \frac{2,3026}{C_a - C_s} \log_{10} \frac{C_s(C_a - x)}{C_a(C_s - x)}.$$

Les résultats ont été très concordants, malgré la lenteur de la réaction, comme le montre le tableau suivant (mesures faites à $16^\circ 20$).

Durée de la saponification en heures	Taux de saponification en %	x	k
6 ^h ,87	7,49	0,001631	0,02198
24 ^h ,60	24,40	0,005312	0,02205
31 ^h ,60	29,96	0,006523	0,02197
56 ^h ,34	46,69	0,01016	0,02185
			Moyenne : 0,02196

La moyenne des résultats ramenés à la température 17° est :

$$k_{17} = 0,02375 \text{ à } 1/2 \% \text{ près.}$$

c) *Chaleur de saponification.* — Elle a été la plus difficile à déterminer. J'ai mesuré la chaleur dégagée pendant 25 heures, durant lesquelles 0,0399 mol.-gr. d'amide seulement ont été saponifiées ; la quantité de chaleur produite n'était que 0,223 cal.-gr. On déduit, pour Q, la valeur 5,66 10³ cal.-gr.

Les valeurs trouvées pour Q étaient les suivantes :

$$Q = \begin{cases} 5550 \\ 5660 \\ 5600 \end{cases}$$

Valeur moyenne 5,60 10³ cal.-gr. à 5 % près.

On trouve :

$$X_2 = 5,65 \text{ } 10^3 \text{ cal.-gr. à } 5 \% \text{ près.}$$

CHAPITRE III

RECHERCHES SUR LA THERMICITÉ DE LA RÉACTION DE SAPONIFICATION DE LA FONCTION AMIDE AU VOISINAGE D'ATOMES ÉLECTRONÉGATIFS.

MESURES FAITES SUR LA MONOCHLORACÉTAMIDE, LA DICHLORACÉTAMIDE ET LA TRICHLORACÉTAMIDE

J'ai fait des mesures analogues aux précédentes sur les mono, di et trichloracétamides. Ces amides ont des constantes de vitesse de saponification considérablement plus grandes que celles des amides normales ; il en est de même de leurs chaleurs de réaction. Les variations de ces quantités étant plus grandes, la comparaison devient plus facile et plus intéressante.

A. — PRÉPARATION DE CES AMIDES

J'ai d'abord préparé la monochloracétamide de deux façons :

1° En faisant réagir l'ammoniac sec sur le chlorure d'acétyle monochloré, ces corps étant préalablement dissous dans le benzène. L'amide précipite et on la sépare du sel ammoniacal par cristallisations dans l'eau et l'alcool ;

2° J'ai préparé l'éther éthylique de l'acide monochloracétique et je l'ai traité par une solution aqueuse ammoniacale très concentrée, en refroidissant à zéro degré. Il suffit ensuite d'essorer les cristaux d'amide formés et de les purifier par une série de cristallisations dans l'eau et l'alcool.

Ce deuxième procédé est plus commode que le premier, car il fournit directement un produit exempt de sel ammoniacal et donne un meilleur rendement. C'est par ce moyen que j'ai préparé la dichloracétamide et la trichloracétamide à partir des acides di et trichloracétiques.

J'ai obtenu des corps neutres et sans trace de sel ammoniacal. J'ai retrouvé, par dosages, les teneurs théoriques en Cl^2 et en N^2 à 2/1.000 près.

Les points de fusion obtenus sont les suivants :

Monochloracétamide 115°8 (valeur connue 116°),

Dichloracétamide 96°5 (valeurs connues 96°-98°),

Trichloracétamide 140°5 (valeur connue 141°) (*).

(*) M. LÉVY, ingénieur-chimiste, a collaboré avec moi dans la préparation et la purification de ces amides chlorées. Je l'en remercie ici bien vivement.

B. CONSTANTES DE VITESSE DE SAPONIFICATION

Je n'ai pas trouvé, dans la littérature, de mesures relatives à la vitesse de saponification des amides chlorées. La difficulté de ces mesures est, en effet, assez grande en raison de la rapidité de la réaction, surtout en ce qui concerne la trichloracétamide dont la constante de vitesse de saponification est 16.000 fois plus grande que celle de l'acétamide à 17°. Comme pour les précédentes mesures, c'est la méthode au formol de Ronchèse, convenablement modifiée qui m'a permis de faire des dosages d'ammoniac très rapides.

Il est à remarquer qu'en liqueur *neutre* les solutions de ces chloracétamides ne subissent aucune hydrolyse appréciable. J'ai conservé pendant plus d'un an ces solutions et je n'ai observé aucune trace de sel ammoniacal ni d'ions Cl^- libres.

a) *Monochloracétamide*. — En présence de soude, le chlore de cette amide subit une saponification très lente par rapport à celle du radical $-\text{NH}^2$.

J'ai d'ailleurs déterminé la constante de vitesse de saponification du Cl^2 de la monochloracétamide en dosant le NaCl formé par NO^3Ag . Je l'ai trouvée égale à 0,0275, ce qui ne représente que $1/850$ de la constante de vitesse de saponification de la fonction amide.

La saponification du Cl^2 par la soude est donc négligeable vis-à-vis de la saponification de la fonction amide, tout au moins au début de la réaction.

Il n'en est pas de même vers la fin de la réaction, car la saponification de l'amide devient alors très lente, tandis que celle du Cl^2 , qui se fait aussi bien sur l'amide que sur le sel de sodium formé, produit une diminution de la concentration en soude qui n'est pas négligeable si l'on est parti de quantités équimoléculaires de corps réagissants. Pour éviter cet inconvénient, j'ai utilisé un excès de soude. La diminution de la concentration de ce corps, due à la saponification de Cl^2 , est alors complètement négligeable.

J'ai employé une solution très étendue de monochloracétamide. Après mélange, les concentrations en amide et en soude étaient :

$$C_a = 0,0229$$

$$C_s = 0,1374$$

soit 6 fois plus de soude que d'amide.

J'ai suivi la saponification entre les deux taux de saponification 25 et 90%.

Mesures à 17°. — Voici quelques valeurs qui donnent une idée de la vitesse de la réaction (température 17°12).

Durée de la saponification en heures	Taux de saponification en %	x	$k = \frac{1}{t} \frac{2,3026}{C_s - C_a} \log_{10} \frac{C_a(C_s - x)}{C_s(C_a - x)}$
0 ^h ,117	30,8	0,007053	23,35
0 ^h ,30	59,7	0,01367	23,40
0 ^h ,50	77,15	0,01767	23,39
0 ^h ,766	89,2	0,02042	23,55

Moyenne : $k_{17^{\circ}12} = 23,4$

La moyenne des valeurs trouvées à 17° est :

$$k_{17^{\circ}} = 23,2 \text{ à } 0,5 \% \text{ près.}$$

Mesures à zéro degré. — J'ai fait les mêmes expériences à la température de zéro degré.

J'ai trouvé :

$$k_{0^{\circ}} = 7,5.$$

On en déduit, pour le coefficient de température :

$$c = 1,952.$$

b) *Dichloracétamide*. — J'ai fait, comme pour la monochloracétamide, la détermination de la constante de vitesse de saponification du chlore de l'amide par la soude à 17°. Je l'ai trouvée égale à 0,26. Quoique supérieure à celle de la monochloracétamide, elle ne représente que $\frac{1}{1.300}$ de la constante de vitesse de saponification de la fonction amide et peut donc être négligée.

J'ai employé des solutions très étendues en amide et en soude. Après mélange on avait $C_a = C_s = 0,0112$.

J'opérais à chaque essai avec 500 cm³ de solution.

J'ai suivi la saponification entre les taux 25 et 80 %. A la température de 17°, on atteint, au bout de 10 minutes le taux de 38,4 %.

Voici quelques résultats obtenus à 17° :

Durée de la saponification en heures	Taux de saponification τ %	$k = \frac{1}{0,0112 \tau} \times \frac{\tau}{100 - \tau}$
0h, 16	38,4	348,6
0h, 33	56,61	349,5
0h, 50	66,14	349
0h, 66	72,28	350

$$\text{Moyenne } k_{17^{\circ}80} = 349.$$

On déduit (en utilisant le coefficient de température $c = 1,698$) :

$$k_{17^{\circ}} = 335 \text{ à moins de } 0,5 \% \text{ près.}$$

J'ai fait aussi des mesures à zéro degré. J'ai trouvé :

$$k_{0^{\circ}} = 136 \text{ à } 0,5 \% \text{ près.}$$

On en tire le coefficient de température $c = 1,698$.

c) *Trichloracétamide*. — La réaction de saponification de la fonction amide est très rapide, tandis que celle du Cl² est tout à fait négligeable.

J'ai dû employer des solutions étendues en amide et soude et exécuter rapidement les dosages.

Après mélange, les concentrations des corps réagissants étaient :

$C_a = C_s = 0,00675$ normales.

Malgré cette grande dilution, le taux de saponification de 50 % est déjà atteint au bout de 8 minutes à 17°.

J'ai opéré, dans chaque essai, avec un litre de solution d'amide et de soude 0,00675 normale. J'ai suivi la saponification entre les taux 25 et 95 %. Voici quelques valeurs trouvées à 16°62.

Durée de la saponification en heures	Taux de saponification τ %	$k = \frac{\tau}{0,00675 \cdot t(100 - \tau)}$
0 ^h ,100	42,3	1.083
0 ^h ,188	57,67	1.070
0 ^h ,328	70,69	1.090
1 ^h ,00	87,9	1.075
6 ^h ,10	97,8	1.078

Moyenne : $k_{16^{\circ}62} = 1079$

En adoptant le coefficient de température 1,67 on trouve :

$$k_{17^{\circ}} = 1110 \text{ à } 1 \% \text{ près.}$$

Remarque. D'autres expériences, effectuées avec des solutions plus concentrées pour lesquelles $C_a = C_s = 0,02869$, ont donné des résultats identiques.

Des mesures analogues, faites à zéro degré, ont donné :

$$k_0 = 464 \text{ à } 1 \% \text{ près.}$$

On déduit pour le coefficient de température c la valeur :

$$c = 1,67.$$

C. — CHALEURS DE SAPONIFICATION

Ayant opéré avec des solutions très étendues en amide et soude, je n'ai pas eu à tenir compte des chaleurs de dilution.

La quantité d'amide qui a été introduite dans la cellule pour chaque expérience calorimétrique était très petite, de l'ordre de 1/10.000 mol.-gr. (pour la trichloracétamide, elle n'était que de 0,5/10.000 mol.-gr.); mais la réaction étant relativement rapide, le débit calorifique pouvait aisément être compensé par effet Peltier avec une bonne précision.

a) *Monochloracétamide.* — *Exemple de mesure :* Je saponifiais 0,1374/1.000 mol.-gr. d'amide avec 6 fois plus de soude, et je mesurais la chaleur dégagée pendant 1 h., 40. Au bout de ce temps, 94 % de l'amide étaient saponifiés (soit 0,1291/1.000 de mol.-gr.). La chaleur dégagée était 1,163 cal.-gr. On déduit :

$$Q = \frac{1,163}{0,1374} \times 1000 = 9000 \text{ cal.-gr.}$$

Cette quantité de chaleur représente la chaleur de saponification entre corps à l'état de solutions étendues.

$$\text{Valeurs trouvées pour } X_2 \left\{ \begin{array}{l} 9000 \\ 8975 \\ 9050 \end{array} \right.$$

Valeur moyenne $X_2 = 9.10^3$ cal.-gr. à 0,5 % près.

b) *Dichloracétamide*. — *Exemple de mesure* : Je partais de 0,0784/1.000 mol.-gr. d'amide et d'une quantité équivalente de soude. Je mesurais la chaleur dégagée pendant 1 h. 75, temps au bout duquel 86,7 % de l'amide étaient saponifiés (soit 0,0680/1.000 mol.-gr.). La quantité de chaleur mesurée était 0,688 cal.-gr. On déduit :

$$Q = \frac{0,688}{0,0680} \times 1000 = 10120 \text{ cal.-gr.}$$

Les solutions des corps utilisés étant très étendues en amide et soude, les valeurs de Q et X_2 peuvent être confondues.

$$\text{Valeurs trouvées pour } X_2 \left\{ \begin{array}{l} 10120 \\ 10100 \end{array} \right.$$

Valeur moyenne $X_2 = 10,1 \cdot 10^3$ cal.-gr. à 0,5 % près.

c) *Trichloracétamide*. — *Exemple de mesure* : Les quantités initiales d'amide et de soude introduites dans la cellule étaient égales à 0,2085/1.000 mol.-gr. Au bout de 2 heures, le taux de saponification était 98,58 % (la quantité d'amide saponifiée était donc 0,2055/1.000 mol.-gr.) la chaleur dégagée était 2,208 cal.-gr.

On déduit :

$$Q = \frac{2,208}{0,2055} \times 1000 = 10750 \text{ cal.-gr.}$$

J'ai fait deux mesures, avec deux calorimètres différents. Les valeurs trouvées pour Q ont été concordantes.

$$\text{Valeurs trouvées pour } X_2 \left\{ \begin{array}{l} 10670 \\ 10750 \end{array} \right.$$

Valeur moyenne $X_2 = 10,7 \cdot 10^3$ cal.-gr. à 0,5 % près.

CHAPITRE IV

BENZAMIDE

a) *Produit utilisé.* — J'ai purifié de la benzamide fabriquée par POULENC, en la faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau. La benzamide est, en effet, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. J'ai obtenu un produit pur dont le point de fusion était 130° , en accord avec la valeur connue : 130° .

b) *Constante de vitesse de saponification.* — Je n'ai pu employer que des solutions étendues de benzamide, ce corps étant peu soluble à la température ordinaire.

Je mélangeais, pour chaque expérience, de la benzamide 0,080 normale avec de la soude 2,584 normale, de telle sorte que les concentrations de chacun de ces corps, après mélange, étaient (à 18°) :

$$C_u = 0,0600 \quad \text{et} \quad C_s = 0,8883.$$

Avec des solutions plus concentrées en soude l'amide précipite. J'ai suivi la saponification pendant 48 heures. La valeur moyenne trouvée pour $k_{17^{\circ}}$ est :

$$k_{17^{\circ}} = 0,0375 \quad \text{à } 0,5 \% \text{ près.}$$

c) *Chaleur de saponification.* — La mesure est presque aussi difficile que celle de la capronamide. J'ai mesuré la chaleur produite pendant 48 heures.

$$\text{Valeurs trouvées pour } Q \left\{ \begin{array}{l} 5650 \\ 5870 \\ 5640 \end{array} \right.$$

$$\text{Valeur moyenne } Q = 5,72 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr.}$$

On en déduit :

$$X_2 = 5,9 \cdot 10^3 \text{ cal.-gr.}$$

J'attribue à ce résultat une précision de 3 à 4 % seulement.

TABLEAU I

Amide	Chaleur dégagée par la réaction $\text{RCONH}^2 + \text{NaOH} = \text{RCOONa} + \text{NH}^3 + \text{X}_1 \text{ cal.-gr.}$									
	Concentrations (en normalité)					Constante de vitesse k_{17}	Chaleur dégagée dans l'expérience thermo-chimique fondamentale $Q \text{ cal.-gr.}$	Corrections de chaleur de dilution		$\text{X}_1 = Q + Q_1 - Q_2$
	de chacun des corps pris isolément			après mélange	des corps réagissants Q_1			des corps formés Q_2		
	A	S	A' S'							
					de l'amide C_a	de la soude C_s				
Formamide	0,277	0,277	0,277	0,4385	0,4385	4,45	6,730	—	—	6,730
Acétamide	3,00	1,00	0,8037	1,333	1,333	0,0692	6,360	— 25	— 4,870	11,200
Propionamide	1,50	1,00	1,50	0,600	0,600	0,0669	6,420	— 5	— 70	6,485
Butyramide n	1,50	3,00	3,305	1,00	1,00	0,0237	6,125	— 272	+ 125	5,728
Valéramide n	0,75	2,584	2,584	0,574	0,574	0,0239	5,870	— 205	+ 285	5,385
Capronamide n	0,02722	2,584	2,584	0,02177	0,5068	0,0237	5,600	— 145	+ 40	5,415
Benzamide	0,0800	2,584	2,584	0,0600	0,888	0,0365	5,720	— 110	+ 40	5,650
Monochloracétamide	0,458	0,277	0,277	0,0229	0,4374	23,2	9,000	—	—	9,000
Dichloracétamide	0,448	0,277	0,448	0,0142	0,0112	335	10,100	—	—	10,100
Trichloracétamide	0,0320	0,277	0,277	0,0287	0,0287	1,110	10,700	—	—	10,700

TABLEAU I (suite)

Amide	Chaleur dégagée par la réaction				Chaleur dégagée par la réaction :				Chaleur d'hydrolyse $X_{\text{hyd.}} = X_2 + X_4$
	$\text{RCOONH}^3 + \text{NaOH} = \text{RCOONa} + \text{NH}^3 + X_2 \text{ cal.}$ dissous dans 200 H ² O 200 H ² O 200 H ² O				$\text{RCOONa} + \text{NH}^3 + \text{H}^2\text{O} = \text{RCOONH}^4$ + NaOH + X ₄ cal. diss. diss. /diss.				
	$X_2 = -a - s + X_1 + a' + s'$				200 H ² O 200 H ² O 200 H ² O				
	Chaleurs de dilution								
	de l'amide a	de la soude s	du sel de Na a'	de NH ₃ s'	X_2	Chaleur de mélange $\text{RCOONa} + \text{NH}^3$ q	Chaleur de mélange RCOONH^4 + NaOH q'	$X_4 = q - q'$	
Formamide.....	—	—	—	—	6.730	15	1.450	— 1.435	5.300
Acétamide.....	42	— 105	— 4.720	+ 12	6.550	33	1.264	— 1.230	5.300
Propionamide.....	85	— 105	+ 95	+ 20	6.620	34	1.420	— 1.385	5.235
Butyramide <i>n</i>	207	— 200	+ 59	+ 56	5.836	24	1.344	— 1.320	4.500
Valéramide <i>n</i>	193	— 190	+ 232	+ 38	5.652	—	—	— 1.300 (Berthelot)	4.350
Capronamide <i>n</i>	—	— 190	—	+ 38	5.648	—	—	— 1.300 (Berthelot)	4.580
Benzamide.....	—	— 190	—	+ 38	5.880	—	—	— 1.300 (Berthelot)	4.580
Monochloracétamide.....	—	—	—	—	9.000				
Dichloracétamide.....	—	—	—	—	10.100				
Trichloracétamide.....	—	—	—	—	10.700				

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS GÉNÉRAUX ET LEUR INTERPRÉTATION

CHAPITRE PREMIER

MÉCANISME DE LA RÉACTION DE SAPONIFICATION DES AMIDES

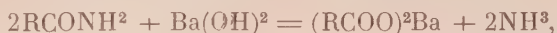
a) *La réaction de saponification d'une amide est bimoléculaire et elle est due à l'action des ions OH^- sur l'amide.*

On peut la formuler



Certains auteurs (J. C. CROCKER, PESKOFF et MEYER) ont déjà signalé que la saponification des amides aliphatiques par la soude est représentée par une réaction bimoléculaire. Mes expériences confirment ce résultat et montrent que pour les amides chlorées dont les vitesses de saponification n'ont pas encore été étudiées, la réaction est encore bimoléculaire.

Mais j'ai fait aussi des mesures en utilisant la baryte à la place de la soude et l'expérience m'a montré que la réaction est encore bimoléculaire, comme avec la soude. Cela prouve que l'on n'a pas affaire à la réaction :



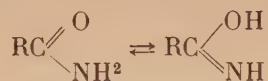
car elle serait trimoléculaire ; la réaction de saponification a donc lieu entre les ions OH^- et l'amide, ce qu'exprime l'équation (I).

De plus, j'ai retrouvé avec la baryte des constantes de vitesse sensiblement les mêmes que celles que l'on trouve avec la soude.

On se rend compte aisément de ce résultat en opérant de la façon suivante : on prend des quantités équivalentes de baryte et de soude qu'on place dans deux tubes ; on ajoute dans chaque tube, la même quantité de solution d'amide et on amène leur volume à une même valeur en ajoutant de l'eau. Ces tubes étant placés dans un thermostat on trouve qu'au bout d'une même durée de saponification, il s'est formé dans chacun la même quantité de sel ammoniacal.

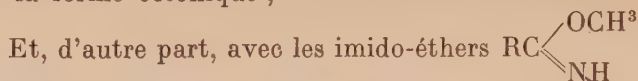
b) *Tautométrie des amides.* — Travaux de Hantzsch. — D'après de récents

travaux de HANTZSCH ⁽²⁹⁾ sur la constitution des amides et des thioamides, ces corps seraient, à l'état dissous, sous deux formes tautomères en équilibre :



Les résultats les mieux établis sur ces équilibres ont été obtenus par la méthode d'absorption de la lumière ultraviolette. On comparait l'absorption ultraviolette de la solution d'amide avec :

D'une part, celle du dérivé bisubstitué $\text{RCON}(\text{CH}_3)^2$ qui est forcément sous la forme cétonique ;



HANTZSCH a étudié particulièrement la trichloracétamide et la benzamide.

Les résultats, très nets, démontrent que c'est la forme imide $\text{RC} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH} \end{array}$ qui est de beaucoup la plus abondante dans l'équilibre.

L'auteur a démontré aussi que, à l'état solide, les amides sont sous la forme imide fortement associée $\left(\text{RC} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH} \end{array} \right)_n$. Les thioamides, au contraire, seraient sous la forme monomoléculaire $\text{RC} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{NH}^2 \end{array}$.

D'après HANTZSCH, il y aurait donc, dans la molécule d'amide dissoute, un atome d'H mobile entre O et N.

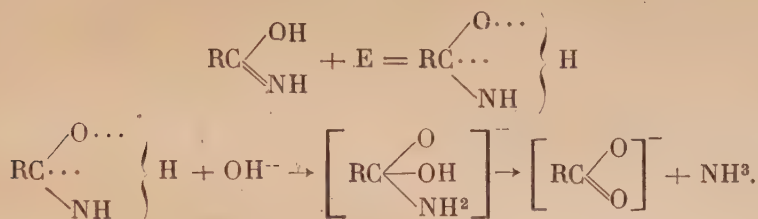
La forme $\text{RC} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH} \end{array}$ constituerait la presque totalité de la quantité d'amide dissoute (HANTZSCH fait d'ailleurs remarquer que cela correspond au fait que l'hydrogène a plus d'affinité pour l'oxygène que pour l'azote). Pour les thioamides, au contraire, la forme amide $\text{RC} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{NH}^2 \end{array}$ serait la plus abondante.

c) *Interprétation de la réaction de saponification. — Forme active.* — En tenant compte des résultats précédents et des idées actuelles sur l'activation des molécules, il est peut-être possible d'interpréter la réaction de saponification des amides de la façon suivante :

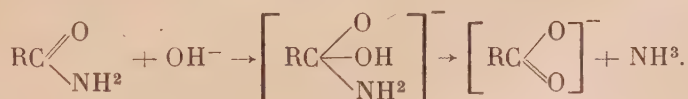
⁽²⁹⁾ HANTZSCH, *Berichte*, **64** (1931), pp. 661-667. Über die konstitution der Säure-amide und Thioamide.

Voir aussi travaux plus anciens de MELDRUM et TURNER (*J. Ch. Soc.*, **97** (1910), pp. 1605-1805) et **93** (1908), p. 876). — HANTZSCH et von DOLFUS B., **35** (1902), p. 264 et HANTZSCH et VOEGELIN, **34** (1901), p. 3142.

Considérons une molécule d'amide sous la forme $\text{RC} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{NH} \end{smallmatrix}$. A certains moments, elle acquiert une énergie d'activation E telle que l'atome d'hydrogène de l'oxhydryle (H mobile) est suffisamment éloigné de l'oxygène pour que la molécule puisse fixer un ion OH^- . Dès que cette fixation est réalisée, la molécule passe à l'état stable d'ion $\left[\text{RC} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix} \right]^-$ en perdant NH^3 .



Remarque. D'après ce qui précède, la forme tautomère la plus active au point de vue de la saponification serait la forme amide $\text{RC} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{NH}^2 \end{smallmatrix}$; pour cette forme la réaction serait représentée simplement par :



Quant à la thioacétamide qui, d'après HANTZSCH, contient une forte proportion de la forme $\text{RC} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{NH}^2 \end{smallmatrix}$, il est à remarquer qu'elle est presque instantanément décomposée par la soude.

CHAPITRE II

COMPARAISON DES CONSTANTES DE VITESSE DE SAPONIFICATION k DES AMIDES ENTRE ELLES ET AVEC LES CONSTANTES DE DISSOCIATION K DES ACIDES CORRESPONDANTS

1. Comparaison des valeurs de k avec celles données par d'autres auteurs. — Les constantes de vitesse de saponification k que j'ai trouvées pour l'acétamide, la propionamide, la butyramide n et la capronamide n sont en accord avec celles de Von PESKOFF et J. MEYER. Mais pour la valéramide n , il y a complète divergence. Tandis que ces auteurs trouvent la valeur 0,003691 à 17°, qui serait exceptionnelle dans la série des amides, j'ai obtenu, au contraire, la valeur 0,0239, qui est tout à fait normale. Elle se place, en effet, à moins de 1 % près, à côté de la butyramide, pour laquelle $k = 0,0237$ et de la capronamide pour laquelle $k = 0,0237$ aussi.

En ce qui concerne la formamide, les mesures de J. C. CROCKER à 40°06 et 63°02, sont faites à des températures trop éloignées de celle à laquelle j'ai opéré pour permettre une comparaison précise avec la valeur que j'ai obtenue. (En adoptant le coefficient de température donné par cet auteur, entre 40 et 63°, on trouverait $k_{17^\circ} = 2,4$; j'ai obtenu $k_{17^\circ} = 4,45$.)

Enfin, je n'ai trouvé dans la littérature aucun terme de comparaison pour mes résultats relatifs à la benzamide et aux amides chlorées.

2. Variations de k (voir tableau II). — A une même température, la vitesse de saponification des amides aliphatiques normales *diminue vite en passant du premier terme au second et beaucoup moins ensuite. Elle reste à peu près constante à partir du quatrième terme.*

L'introduction de corps électro-négatifs, tels que Cl, dans le radical R qui entre dans l'amide $R \cdot \text{CONH}^2$, augmente considérablement la vitesse de saponification. Ainsi, la réactivité de la monochloracétamide est 335 fois plus grande que celle de l'acétamide ; celle de la dichloracétamide l'est 4.840 fois plus et celle de la trichloracétamide 16.000 fois plus.

La benzamide a une constante de vitesse de saponification plus grande que celle des amides de la série aliphatique à partir du 4^e terme.

3. Coefficient de température c . — Les mesures à zéro degré n'avaient été faites par aucun auteur. Elles m'ont donné le coefficient de température moyen $c = \frac{k_{t+10}}{k_t}$ pour un intervalle de température de 10° compris entre 0 et 17°.

Von PESKOFF et J. MEYER avaient déjà fait des déterminations de c entre 18 et 25° pour les amides aliphatiques normales depuis l'acétamide jusqu'à la capronamide. Mes résultats, en ce qui concerne ces amides, sont en assez bon accord avec ceux de ces auteurs.

	Valeurs de c	
	V. Peskoff et J. Meyer	Calvet
Acétamide	2,55	2,55
Butyramide	2,85	2,76

Pour les chloracétamides, j'ai déterminé avec beaucoup de soin cette valeur de c , car, pour ces amides, la variation de c est grande et particulièrement intéressante. Les résultats qui figurent dans le tableau II montrent clairement la conclusion suivante :

Le coefficient de température c diminue quand la constante de vitesse k augmente Tandis que k croît de 0,0237 à 1110, en passant de la butyramide à la trichloracétamide, c diminue de 2,76 à 1,67.

4. Comparaison des valeurs de la constante de vitesse de saponification k avec les valeurs de la constante de dissociation K de l'acide correspondant à l'amide. — Le tableau II permet la comparaison des valeurs de k_{17} avec les valeurs connues des constantes de dissociations K_{17} de l'acide correspondant à chaque amide ⁽³⁰⁾.

Il est remarquable que k augmente avec K . On peut dire, sans qu'il y ait proportionnalité exacte, qu'une amide est d'autant plus vite saponifiée que l'acide correspondant est plus fort.

Tandis que k et K varient beaucoup d'une amide à une autre (dans le rapport de 1 à 46.800 quand on passe de la butyramide à la trichloracétamide), le quotient $\frac{k}{K}$ varie relativement peu (les valeurs extrêmes de $\frac{k}{K}$ sont entre elles comme 1 et 13 lorsqu'on considère les amides aliphatiques et les chloracétamides).

TABLEAU II

Amide	k_{17}	k_0	$c = \frac{k_{17}}{k_0}$	K_{17}	$\frac{k_{17}}{K_{17}}$
Trichloracétamide	1110	464	1,67	env. $2 \cdot 10^{-1}$	env. $5 \cdot 10^3$
Dichloracétamide	335	136	1,698	50 $\cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^3$
Monochloracétamide	23,2	7,5	1,952	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$14,8 \cdot 10^3$
Formamide	4,45			$22 \cdot 10^{-5}$	$20 \cdot 10^3$
Acétamide	0,0692	0,0129	2,55	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$3,88 \cdot 10^3$
Propionamide	0,0669			$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,77 \cdot 10^3$
Butyramide n	0,0237	0,00422	2,76	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^3$
Valéramide n	0,0239			$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^3$
Capronamide n	0,0237			$1,46 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^3$
Benzamide	0,0365			$6,25 \cdot 10^{-5}$	$0,58 \cdot 10^3$

⁽³⁰⁾ Ces constantes d'ionisation sont tirées de l'ouvrage de H. SCUDDER : *The electrical conductivity and ionisation constants of organic compounds*.

Ce résultat est à rapprocher de celui qu'ont obtenu SKRABAL et RUECKERT⁽³¹⁾ par l'étude des vitesses de saponification des éthers d'acides organiques. *L'éther le plus vite saponifié est celui qui correspond à l'acide le plus fort.*

(La vitesse de saponification du dichloracétate de méthyle est 21 fois plus grande que celle du monochloracétate de méthyle.)

5. **Empêchements stériques.** — La règle que j'ai précédemment énoncée, relative à l'influence de la force de l'acide sur la vitesse de saponification des amides, est très nettement mise en évidence dans le cas des amides chlorées pour lesquelles les variations de k ou K sont grandes.

Elle est moins nette lorsqu'on compare les amides de la série aliphatique normale avec celles de la série aromatique.

Elle paraît même en défaut quand on compare la benzamide et l'acétamide. L'acide benzoïque est, en effet, 3, 5 fois plus fort que l'acide acétique et son amide est presque deux fois moins vite saponifiée.

On peut interpréter cette anomalie par un empêchement stérique⁽³²⁾. Ce résultat est, en effet, conforme au fait que l'introduction du groupe phényle à la place du groupe méthyle augmente beaucoup le facteur stérique.

D'autre part, la vitesse de saponification de la formamide est relativement plus grande que celle qui correspond à la force de l'acide formique. (Pour la formamide $\frac{k}{K} = 20 \cdot 10^3$ tandis que pour l'acétamide $\frac{k}{K} = 3,88 \cdot 10^3$). Cela peut être encore interprété par le fait que l'empêchement stérique provoqué par CH^3 est beaucoup plus grand que celui qui est provoqué par H. Enfin, l'empêchement stérique croît avec le nombre de substitutions chlorées (ce qui tend à diminuer k), tandis que l'influence négativante des atomes de chlore joue en sens inverse sur la valeur de k . Puisque k augmente considérablement avec le nombre de substitutions chlorées, on peut conclure que la première influence est faible vis-à-vis de la seconde.

La diminution de $\frac{k}{K}$, que l'on observe en passant de la mono- à la di- et à la trichloracétamide, est en accord avec la considération d'un empêchement stérique croissant avec le nombre de substitutions chlorées.

En résumé, j'ai montré que, pour les 10 amides que j'ai étudiées, en dehors de quelques anomalies facilement explicables par l'empêchement stérique :

La saponification d'une amide par les alcalis est d'autant plus rapide que l'acide correspondant à l'amide est plus fort.

⁽³¹⁾ SKRABAL et M. RUECKERT, *Mon.*, **50** (1928), pp. 369-385) et SKRABAL, PFAFF, AIROLDI, *Mon.*, **45** (1924), p. 141.

⁽³²⁾ G. VAVON, *Bull. Soc. Chim.*, **49** (1931), pp. 937-1015.

CHAPITRE III

COMPARAISON ENTRE LES CONSTANTES DE VITESSE DE SAPONIFICATION k ET LEUR COEFFICIENT DE TEMPÉRATURE c AVEC LES CHALEURS DE SAPONIFICATION X_2

Le tableau III ci-dessous permet la comparaison :

- 1° Des constantes de vitesse de saponification k_{17} à 17° ;
- 2° Des coefficients de température c ;
- 3° Des chaleurs de saponification X_2 (chacun des corps étant dissous séparément dans 200 H²O).

TABLEAU III

Amide	k_{17}	$\log_{10} k_{17}$	c	$\log_{10} c$	$X_2 10^{-3}$ cal. gr.
Trichloracétamide	1110	3,04532	1,67	0,22272	10,7
Dichloracétamide	335	2,52504	1,698	0,22994	10,1
Monochloracétamide	23,2	1,36545	1,952	0,29048	9,0
Formamide.	4,45	0,64836			6,73
Acétamide	0,0692	2,84011	2,55	0,40654	6,55
Propionamide	0,0669	2,82543			6,6
Butyramide n	0,0237	2,37475	2,76	0,44091	5,85
Valéramide n	0,0239	2,37840			5,65
Capronamide n	0,0237	2,37475			5,6
Benzamide.	0,0365	2,56229			5,9

On peut tirer des résultats consignés dans ce tableau les conclusions suivantes :

1° Les chaleurs de saponification des amides de la série grasse varient peu d'un terme au suivant, contrairement à ce qui se passe pour les vitesses de saponification. Ainsi, la formamide a une constante de vitesse de saponification 64 fois plus grande que celle de l'acétamide à 17°, tandis que les chaleurs de saponification diffèrent seulement de 3 % environ. La trichloracétamide est saponifiée 46.800 fois plus vite que la butyramide n tandis que sa chaleur de saponification n'est que le double de celle de la butyramide n ;

2° Les chaleurs de saponification des amides normales de la série grasse diminuent légèrement à mesure que le poids moléculaire s'élève ;

3° La courbe représentant $\log_{10} k_{17}$ en fonction de la chaleur de réaction X_2 est une droite dont l'équation est :

$$\log k_{17} = 1,005 \cdot 10^{-3}(X_2 - 7600),$$

X_2 étant évalué en cal.-gr.

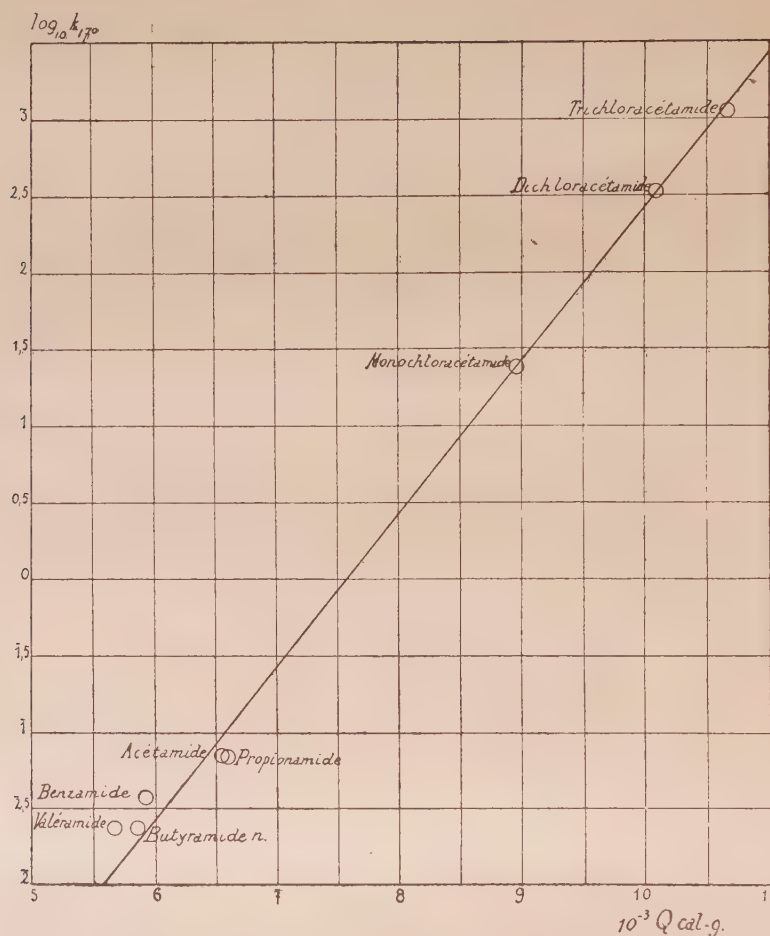


Fig. 14. — Courbe donnant les logarithmes des constantes de vitesse de saponification des amides en fonction des chaleurs de réaction correspondantes.

4° La courbe représentant $\log_{10} c$ en fonction de X_2 est aussi une droite dont l'équation est :

$$\log c = 0,476 \cdot 10^{-4}(15200 - X_2).$$

Seule, la formamide (premier terme de la série des amides) se place mal sur

ces courbes. Il en est souvent ainsi pour le 1^{er} terme d'une série homologue. Pour toutes les amides aliphatiques, et surtout pour les chloracétamides, la concordance des résultats est remarquable.

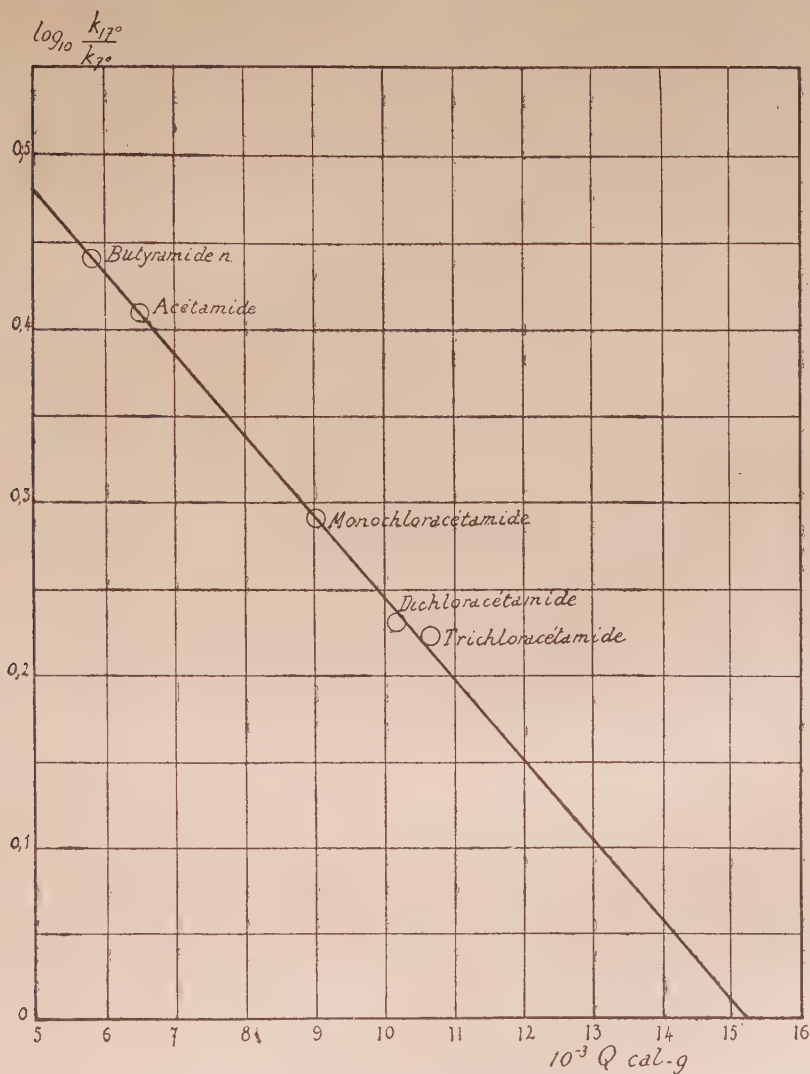


Fig. 15. — Courbe donnant les logarithmes des coefficients de température des constantes de vitesse de saponification des amides en fonction des chaleurs de réaction correspondantes.

Interprétation. — 1^o Les chaleurs de réaction X_2 étant relatives à des corps en solutions aqueuses étendues, il est intéressant de comparer les relations expérimentales précédentes avec celles qu'on obtiendrait si on considérait tous ces corps à l'état gazeux parfait.

On peut admettre que les molécules d'amide se trouvent sous deux formes en équilibre : l'une active, l'autre inactive au point de vue de la saponification. Les molécules actives sont celles qui possèdent un supplément d'énergie E par rapport aux autres (*énergie critique*).

Forme inactive $\rightleftharpoons$ forme active — E cal.-gr.

Soit α le rapport du nombre des molécules d'amide dans l'état critique au nombre total des molécules d'amide ; les molécules actives devant être en nombre relativement petit, c'est-à-dire α étant petit, on peut confondre ce rapport avec la constante d'équilibre

$$K_a = \frac{[\text{forme active}]}{[\text{forme inactive}]}$$

La vitesse de réaction étant proportionnelle à la concentration des molécules dans l'état critique on a à chaque instant :

$$\frac{dx}{dt} = \mu \cdot \alpha (c_a - x)(c_s - x)$$

μ est la véritable constante de vitesse de la réaction qui a lieu entre les molécules actives d'amide de concentration $\alpha(c_a - x)$ et les ions OH^- de concentration $(c_s - x)$.

On déduit pour la valeur de la constante de vitesse mesurée k :

$$k = \mu \alpha. \quad (\text{I})$$

La concentration relative en molécules actives α est liée à l'énergie d'activation E et à la température absolue T par la relation d'Arrhénius :

$$\alpha = e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{II})$$

en accord avec les lois de la mécanique statistique.

D'autre part, la chaleur de réaction mesurée X_2 peut-être considérée comme la somme de deux termes : l'un — E , l'énergie critique, est en rapport avec le vitesse de réaction et dépend de l'amide étudiée ; l'autre Y est la chaleur de réaction de la fonction amide activée (et doit, par conséquent, être caractéristique de la fonction amide).

$$X_2 = -E + Y \quad (\text{III})$$

De (I), (II) et (III) on déduit :

$$\log_e k = \log_e \mu - \frac{E}{RT} = \log_e \mu + \frac{X_2 - Y}{RT} \quad (\text{IV})$$

ou :

$$\log_{10} k = \frac{X_2 - A}{4,571 T}$$

en posant :

$$A = Y - 4,571 T \log_{10} \mu.$$

Pour $T = 290^\circ K$, on trouve :

$$\log_{10} k = 0,7547 \cdot 10^{-3} (X_2 - A) \quad (V)$$

En dérivant (IV) par rapport à T et en supposant E sensiblement constant dans un intervalle de température $\Delta T = 10^\circ$ on trouve :

$$\frac{d \log_e k}{dT} = \frac{d \log_e \mu}{dT} + \frac{Y - X_2}{RT^2} \quad (VI)$$

Or, μ est un nombre qui varie très peu avec la température. On pense, en effet, que l'influence d'une élévation de température sur la vitesse d'une réaction résulte surtout du déplacement de l'équilibre

forme inactive $\rightleftharpoons$ forme active — E cal.-gr.

vers la formation de molécules actives (réaction endothermique), ce qui augmente la vitesse de réaction. Si toutes les molécules étaient dans l'état critique, c'est-à-dire si α était égal à 1, la constante de vitesse $k_1 = \mu$ ne serait plus influencée par les variations de température que d'une façon négligeable (il n'y aurait plus à tenir compte que de l'augmentation d'énergie cinétique des molécules réagissantes). Le coefficient de température de μ est donc très voisin de 1 et le terme $\frac{d \log_e \mu}{dT}$ est voisin de zéro.

L'équation (V) devient alors :

$$\frac{d \log_e k}{dT} = \frac{Y - X_2}{RT^2} \quad (VII)$$

En posant $\Delta T = 10^\circ$ et $\log \frac{k_{t+10}}{k_t} = c$, on trouve :

$$\log_{10} c = \frac{Y - X_2}{4,571} \cdot \frac{10}{T(T + 10)}$$

et pour $T = 290^\circ K$:

$$\log_{10} c = 0,2694 \cdot 10^{-4} (Y - X_2) \quad (VIII)$$

Remarque. — Plus α est voisin de l'unité, c'est-à-dire plus la quantité relative de forme active est abondante, moins la réaction réversible précédente est influencée par la température, et, par conséquent, plus le coefficient de température c de la réaction de saponification est voisin de l'unité. C'est ce qui résulte nettement de la considération des valeurs de c que j'ai déterminées : en passant

de la butyramide à la trichloracétamide, c diminue de 2,76 à 1,67 alors que k_{17} croît de 0,0237 à 1110.

2° Si l'on compare les expressions théoriques de k et de c en fonction de la chaleur de réaction X_2 avec celles que j'ai trouvées expérimentalement, on trouve bien des relations de la même forme, mais les coefficients angulaires de $\log_{10} k$ et de $\log_{10} c$ sont différents.

$$\log_{10} k_{17} = 1,005 \cdot 10^{-3} (X_2 - 7600) \quad (\text{observée})$$

$$\log_{10} k_{17} = 0,7547 \cdot 10^{-3} (X_2 - A) \quad (\text{calculée})$$

$$\log_{10} c = 0,476 \cdot 10^{-4} (15200 - X_2) \quad (\text{observée})$$

$$\log_{10} c = 0,2694 \cdot 10^{-4} (Y - X_2) \quad (\text{calculée}).$$

La divergence des coefficients calculés et observés doit être attribuée au fait que l'eau n'est pas un solvant « normal » au sens attribué à ce mot par DANIELS ⁽³²⁾. Cet auteur considère, en effet, comme « normaux » les solvants qui ne produisent pas de modification de l'énergie critique E et comme « anormaux » ceux qui causent une altération à cette valeur caractéristique de l'état gazeux.

EYRING et DANIELS ⁽³³⁾ ont montré, par exemple, que l'équation :

$$\log_e k = 31,69 - \frac{24710}{RT}$$

s'applique aussi bien à la décomposition de N^2O^5 à l'état gazeux qu'à l'état de solution dans une série de huit solvants inertes (N^2O^4 , $C^2H^4Cl^2$, $CHCl^3$, CH^3Cl , CCl^4 , C^2HCl^5 , Br^2 , CH^3NO^2). De même, MOELWYN-HUGHES et HINSHELWOOD ⁽³⁴⁾ ont montré que la décomposition du monoxide de chlore en solution dans CCl^4 , qui est un solvant normal, a lieu avec la même vitesse et le même coefficient de température qu'à l'état gazeux. Au contraire, la décomposition de l'acide trinitrobenzoïque en trinitrobenzène et CO^2 dans l'eau, le nitrobenzène, l'acétophénone, le toluène, etc., se fait avec des variations considérables dans l'énergie d'activation. Celle-ci a pour valeur 29.970 cal.-gr. dans l'eau et seulement 24.130 cal.-gr. dans l'acétophénone α .

3° Les résultats numériques trouvés par l'expérience nous conduisent cependant à une remarque extrêmement curieuse :

Si, dans les expressions précédemment établies par le calcul :

$$\log_{10} k = \frac{X_2 - A}{4,571 T}$$

et :

$$\log_{10} c = \frac{Y - X_2}{4,571} \cdot \frac{10}{T - 10}$$

⁽³²⁾ DANIELS et JOHNSTON, *J. Am. Chem. Soc.*, **43** (1921), p. 53.

⁽³³⁾ EYRING et DANIELS, *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), p. 1473.

⁽³⁴⁾ MOELWYN-HUGHES et HINSHELWOOD, *Proc. of the royal Soc.*, **131** (1931), pp. 177-186 Part. I : The kinetics of reactions in solution. A comparison of the decomposition of chlorine monoxide in the gaseous state and in carbon tetrachloride ; p. 186-198, Part. II : The decomposition of trinitrobenzoic acid in various solvents.

on remplace T par la quantité $\theta = 0,75 T$ (soit pour $T = 290^\circ\text{K}$, $\theta = 217,5$), on trouve :

$$\log_{10} k_{17} = 1,006 \cdot 10^{-3} (X_2 - A)$$

et :

$$\log_{10} c = 0,479 \cdot 10^{-4} (Y - X_2).$$

Ces résultats sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales que j'ai trouvées.

On peut donc conclure, pour la série des mesures que j'ai effectuées que *tout se passe comme si la réaction avait lieu entre corps gazeux à la température fictive $\theta = 0,75T$* .

4° Les courbes donnant $\log_{10} k$ et $\log_{10} c$ en fonction de X_2 permettent, par extrapolation, de calculer la valeur de la constante de vitesse μ des molécules actives.

En effet, pour $\alpha = 1$, $c = 1$, et $k = \mu$.

L'équation :

$$\log_{10} c = 0,476 \cdot 10^{-4} (15\,200 - X_2)$$

montre alors que :

$$\log_{10} c = 0 \text{ et } X_2 = 15\,200 \text{ calories.}$$

En portant cette valeur dans l'équation :

$$\log_{10} k_{17} = 1,005 \cdot 10^{-3} (X_2 - 7\,600),$$

on trouve :

$$\log_{10} k_{17} = \log_{10} \mu = 1,005 \cdot 10^{-3} \times 7\,600 = 7,638.$$

D'où :

$$\mu = 4,345 \cdot 10^7.$$

Ce nombre considérable est de l'ordre de grandeur des constantes de vitesse des réactions ioniques ⁽³⁶⁾.

On déduit pour $\alpha = \frac{k}{\mu}$ des valeurs très petites qui s'échelonnent entre $2,5 \cdot 10^{-5}$ pour la trichloracétamide et $5,45 \cdot 10^{-10}$ pour la butyramide, la valéramide et la capronamide.

L'influence des substitutions électronégatives aurait donc comme résultat d'accroître la proportion de la forme active : quand on passe de l'acétamide à la trichloracétamide, la fraction α de molécules actives augmente de $1,6 \cdot 10^{-9}$ à $2,5 \cdot 10^{-5}$, c'est-à-dire qu'elle devient environ 15.000 fois plus grande.

⁽³⁶⁾ SAAL, *Trav. Ch. Des Pays-Bas*, **47** (1928) pp. 73-93 ; 264-285 ; 385-396. The velocity of ionic reactions.

CONCLUSION

J'ai mesuré *directement*, avec le microcalorimètre à compensation de M. A. TIAN, les chaleurs de saponification, à l'état de solutions étendues, de 10 amides : celles de la série aliphatique normale depuis la formamide jusqu'à la capronamide, les trois chloracétamides et la benzamide.

Ces mesures ont été accompagnées d'un assez grand nombre d'autres déterminations calorimétriques (chaleurs de réaction entre corps solides, chaleurs de dissolution et de dilution, différence des chaleurs de neutralisation par NaOH et NH^3 des acides gras, chaleurs d'hydrolyse des amides). Elles figurent dans le tableau I.

2° J'ai, d'autre part, déterminé, pour ces amides, les constantes de vitesse de saponification à 17°. Pour 5 d'entre elles, j'ai aussi mesuré les constantes de vitesse à zéro degré, ce qui m'a permis de déduire les coefficients de température.

3° Au cours de cette étude, j'ai été conduit à chercher les conditions expérimentales les meilleures pour avoir la plus grande vitesse de saponification possible et par conséquent le débit calorifique le plus élevé avec les amides dont la vitesse de saponification est faible.

Une étude de la solubilité des amides dans les solutions de soude a été nécessaire. J'ai vérifié la loi suivante donnant la solubilité C_a de l'amide dans une solution d'électrolyte de concentration C_s :

$$-\log \frac{C_a}{a} = K_s C_s$$

a étant la solubilité de l'amide dans l'eau pure.

J'ai déterminé la constante K_s pour un certain nombre d'amides et pour un certain nombre d'électrolytes : NaOH, NaCl, NO^3K .

J'ai déduit de ce résultat une règle très simple pour avoir les concentrations en amide et soude donnant la vitesse de réaction maximum à une température donnée.

4° De la connaissance des constantes de vitesse de saponification, j'ai pu déduire un certain nombre de constatations intéressantes :

a) *La réaction de saponification d'une amide est bimoléculaire et est due à l'action des ions OH^- sur l'amide.* — De ce résultat et de l'étude des travaux de HANTZSCH sur la tautomérie des amides, j'ai déduit une interprétation du mécanisme de la réaction de saponification ;

b) J'ai comparé entre elles les constantes de vitesse de saponification k et leur coefficient de température c .

Les constantes de vitesse de saponification diminuent rapidement du premier terme de la série normale au second et moins vite ensuite. Elles restent les mêmes à partir du 4^e terme.

Les coefficients de température c diminuent notablement quand k augmente. Quand k passe de 0,0237 pour la butyramide à 1110 pour la trichloracétamide, c diminue de 2,76 à 1,67 ;

c) La comparaison des valeurs des constantes de vitesse k avec celles des coefficients de dissociation K des acides correspondant aux amides m'a permis d'énoncer la règle suivante :

Une amide est d'autant plus vite saponifiée que l'acide correspondant est plus fort ;

d) J'ai obtenu, dans les mesures calorimétriques, une précision suffisante pour pouvoir comparer avec fruit les chaleurs de saponification et les constantes de vitesse de saponification.

Les deux relations suivantes expriment mes résultats :

$$\begin{aligned}\log_{10} k_{17} &= 1,005 \cdot 10^{-3} (X_2 - 7600) \\ \log_{10} c &= 0,476 \cdot 10^{-4} (15200 - X_2)\end{aligned}$$

X_2 étant la chaleur de saponification entre corps dissous séparément dans 200 H²O ;

e) J'ai essayé d'interpréter ces relations en assimilant l'état de solution diluée à l'état gazeux parfait. La considération d'une forme active en équilibre avec une forme inactive et l'application de la formule de Van'tHoff permet de montrer que $\log k$ et $\log c$ sont des fonctions linéaires de Q . Mais les coefficients angulaires calculés de ces droites sont différents de ceux qui expriment les résultats expérimentaux.

Les résultats numériques calculés pour l'état gazeux et observés pour l'état dissous deviennent, au contraire, identiques si l'on fait les calculs, en faisant intervenir, à la place de la température absolue réelle T , une température fictive

$$\theta = 0,75 T.$$

f) J'ai pu enfin déduire de mes résultats expérimentaux une valeur probable de la constante de vitesse de saponification des molécules d'amide dans l'état critique.

Ce travail a été effectué sous la direction de M. le Professeur A. TIAN qui a mis à ma disposition toutes les ressources de son laboratoire et qui n'a cessé de me prodiguer ses conseils éclairés et ses encouragements. Je lui adresse ici l'expression de ma plus vive reconnaissance ainsi qu'à M. le Doyen RIVALS qui m'a donné toutes facilités pour pouvoir effectuer ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements à M. PADOVA dont l'érudition m'a été précieuse et à M. RAYMOND qui m'a amicalement encouragé.

Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Marseille.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION. — Intérêt des mesures thermochimiques directes en Chimie organique.	
But de ce travail.....	1

PREMIÈRE PARTIE

APPAREILS ET MÉTHODES UTILISÉS POUR LA MESURE DES CHALEURS DE SAPONIFICATION DES AMIDES ET POUR LA MESURE DES CONSTANTES DE VITESSE DE SAPONIFICATION

CHAPITRE PREMIER

Mesure des chaleurs de saponification :

(A) Le microcalorimètre de M. A. Tian et son emploi.....	5
(B) Méthode utilisée pour la mesure des chaleurs de saponification des amides en solutions concentrées	12

CHAPITRE II

Mesure des constantes de vitesse de saponification.....	15
---	----

CHAPITRE III

Solubilité des amides dans les solutions de soude et dans les solutions de divers électrolytes	18
--	----

DEUXIÈME PARTIE

MESURES EFFECTUÉES ET RÉSULTATS OBTENUS

CHAPITRE PREMIER

Exemple de mesure : chaleur de saponification de l'acétamide par la soude.....	27
--	----

CHAPITRE II

Recherches sur la thermicité de la réaction de saponification des amides dans la série normale	38
--	----

CHAPITRE III

Recherches sur la thermicité de la réaction de saponification de la fonction amide au voisinage d'atomes électronégatifs. Monochloracétamide, dichloracétamide, trichloracétamide	47
---	----

	Pages
CHAPITRE IV	
Benzamide	52
CHAPITRE V	
Tableau donnant l'ensemble des résultats des mesures calorimétriques effectuées.....	53
TROISIÈME PARTIE	
RÉSULTATS GÉNÉRAUX ET LEUR INTERPRÉTATION	
CHAPITRE PREMIER	
Mécanisme de la réaction de saponification des amides.....	55
CHAPITRE II	
Comparaison des constantes de vitesse de saponification k des amides entre elles et avec les constantes de dissociation K des acides correspondants.....	58
CHAPITRE III	
Comparaison entre les constantes de vitesse de saponification k et leur coefficient de température c avec les chaleurs de saponification.....	61
CONCLUSION	68

TABLE DES FIGURES

1. Le microcalorimètre à compensation à l'aide des effets Peltier et Joule de M. A. TIAN...	7
2. Étalonnage en déviation.....	9
3. Évaluation de la capacité calorifique pour un phénomène thermique de courte durée....	10
4. Évaluation de la capacité calorifique pour un phénomène thermique constant et de longue durée.....	10
5. Mesure de la constante de vitesse de saponification. Tube témoin.....	16
6. Courbes donnant les logarithmes des solubilités des amides ($\log C_s$) dans les solutions de soude de concentration C_s	21
7. Courbes donnant les logarithmes des solubilités de la benzamide dans les solutions de soude, de chlorure de sodium et de nitrate de potassium	22
8. Courbe donnant les produits $C_a C_s$ (C_a étant la solubilité de la benzamide dans les solutions de soude de concentration C_s) en fonction de C_s	23
9. Schéma d'une cellule préparée pour une mesure calorimétrique.....	28
10. Courbe enregistrée relative à la mesure thermochimique de la saponification de 1/200 mol.-gr. d'acétamide par 1/200 mol.-gr. de soude.....	28
11. Évaluation de la chaleur de dilution des corps réagissants.....	31
12. Évaluation de la chaleur de dilution des corps formés.....	31
13. Appareil pour la purification de la formamide par cristallisation fractionnée.....	41
14. Courbe donnant les logarithmes des constantes de vitesse de saponification des amides en fonction des chaleurs de réaction correspondantes.....	62
15. Courbe donnant les logarithmes des coefficients de température des constantes de vitesse de saponification des amides en fonction des chaleurs de réaction correspondantes	63

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'EFFET RAMAN

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 Octobre 1932.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
CHARLÉTY.

